ĐÀO HỮU VINH (Chủ biên) - NGUYỄN DUY ÁI

TÀI LIỆU CHUYÊN HOÁ HỌC 10

2019 | PDF | 233 Pages
buihuuhanh@gmail.com

TẬP HAI

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

ĐÀO HỮU VINH (Chủ biên) - NGUYỄN DUY ÁI

TÀI LIỆU CHUYÊN
HOÁ HỌC 10

TẬP HAI

(Tái bản lần thứ mười)

NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

Chương VII

PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Các phản ứng oxi hoá khử luôn luôn xảy ra xung quanh ta : sự cháy, sự hô hấp, sự han gỉ,... ; chúng đóng một vai trò rất quan trọng đối với đời sống con người, đối với rất nhiều quá trình kĩ thuật công nghiệp.

Lúc đầu, danh từ "sự oxi hoá" có nghĩa là phản ứng của oxi với các chất khác (đơn chất cũng như hợp chất). Chẳng hạn khi đốt natri trong oxi ($4Na + O_2 \rightarrow 2Na_2O$) chúng ta đã thực hiện *sự oxi hoá natri* ; còn danh từ "sự khử" có nghĩa là lấy oxi của chất đó. Chẳng hạn khi cho luồng H_2 đi qua ống đựng CuO nung nóng $\left(CuO + H_2 \xrightarrow{t^0} Cu + H_2O\right)$, chúng ta đã thực hiện *sự khử CuO*.

Về sau, phản ứng oxi hoá - khử được mở rộng cho cả các phản ứng không có oxi tham gia.

Ngày nay dưới ánh sáng của lí thuyết về cấu tạo nguyên tử, phân tử, khái niệm phản ứng oxi hoá - khử bao gồm mọi phản ứng trong đó có sự chuyển dời electron.

§1. HOÁ TRỊ VÀ SỐ OXI HOÁ

I – HOÁ TRỊ : (XEM THÊM PHẦN LIÊN KẾT HOÁ HỌC)

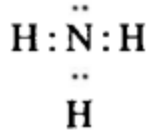
Đối với *hợp chất ion nhị tố* (gồm 2 nguyên tố, thường là một kim loại và một phi kim) như NaCl, $BaCl_2$, Na_2S, Na_2O, ... thì hoá trị của các nguyên tố bằng điện tích ion. Trong NaCl thì các ion Na^+, Cl^- đều có hoá trị I, trong $BaCl_2$ thì ion Ba^{2+} có hoá trị II, ion Cl^- có hoá trị I ; còn trong Na_2S, Na_2O thì ion Na^+ có hoá trị I, các ion S^{2-}, O^{2-} có hoá trị II. (Trước đây người ta hay nói hoá trị của các ion là *điện hoá trị*)

Đối với hợp chất ion đa nguyên tố (có từ 3 nguyên tố trở lên) thì hoá trị được tính như sau :

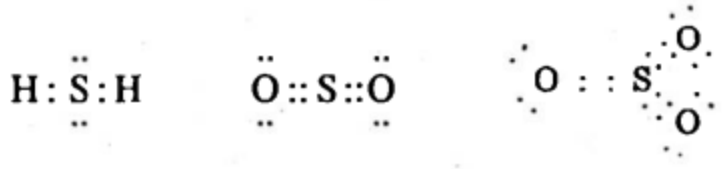
– Trong Na_2CO_3 thì ion Na^+ có hoá trị I, còn ion CO_3^{2-} có hoá trị II, trong đó O có hoá trị II và C hoá trị IV.

– Trong $MgSO_4$ thì ion Mg^{2+} có hoá trị II, còn ion SO_4^{2-} có hoá trị II, trong đó O có hoá trị II, S có hoá trị VI.

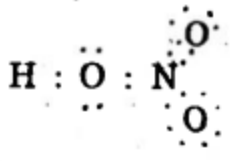
Đối với *hợp chất cộng hoá trị* thì hoá trị của một nguyên tố bằng số cặp electron dùng chung của nguyên tử của nguyên tố đó với các nguyên tử khác, tức bằng số liên kết của nguyên tử đó với các nguyên tử khác. Ví dụ : trong phân tử NH_3 thì hiđro hoá trị I còn nitơ có hoá trị III vì công thức electron của NH_3 là :

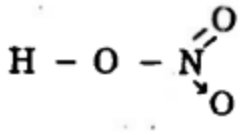


Tương tự, lưu huỳnh trong H_2S, SO_2, SO_3 có hoá trị tương ứng là II, IV, VI vì công thức electron của chúng là :



Đối với các hợp chất có liên kết cho – nhận,

ví dụ HNO_3 có công thức electron là 

và công thức cấu tạo là 

Hoá trị theo quan điểm cặp electron chung thì N có hoá trị IV, 2 nguyên tử O có hoá trị II và 1 nguyên tử oxi có hoá trị I. Tuy nhiên có thể coi 1 liên kết cho nhận ứng với hoá trị II, lúc đó N vẫn có hoá trị IV và O đều có hoá trị II.

II – SỐ OXI HOÁ

Ở bậc trung học cơ sở thì hoá trị là một khái niệm rất quan trọng (thậm chí quan trọng nhất) đối với học sinh. Nhưng ở các bậc cao hơn thì chúng ta lại chú ý

tới bản chất của các liên kết ion hay cộng hoá trị, ... ; và một đại lượng khác không kém phần quan trọng, đó là *số oxi hoá*.

Số oxi hoá là một đại lượng quy ước với giả thiết phân tử được cấu tạo gồm toàn các ion. Như vậy đối với các hợp chất cộng hoá trị cặp electron chung bị nguyên tử có độ âm điện lớn hơn hút hẳn về phía mình để trở thành ion âm và nguyên tử kia trở thành ion dương.

Ví dụ : Đối với phân tử H_2O thuộc loại hợp chất liên kết cộng hoá trị có công thức electron là : $H : \ddot{\underset{\ddot{}}{O}} : H$

Giả thiết hai cặp electron chung giữa oxi và hiđro bị nguyên tử oxi hút hẳn tạo thành ion O^{2-} và mỗi nguyên tử hiđro mất đi một electron để tạo thành hai ion H^+. Như vậy, số oxi hoá của oxi là –2 và của hiđro là +1.

III – CÁCH TÍNH SỐ OXI HOÁ

1. Đơn chất

Tất cả các đơn chất có số oxi hoá bằng không.

Ví dụ : $\overset{0}{Na}, \overset{0}{Al}, \overset{0}{H_2}, \overset{0}{O_3}, \overset{0}{N_2}$

Chú ý : Không nhầm lẫn giữa hoá trị và số oxi hoá.

Ví dụ : Hoà tan kim loại R hoá trị III bằng dung dịch HCl :

$$2R + 6HCl \rightarrow 2RCl_3 + 3H_2$$

Ở đây, R có số oxi hoá bằng không.

2. Hợp chất

Trong hợp chất, đối với liên kết giữa hai nguyên tử khác nguyên tố thì nguyên tố nào có độ âm điện lớn hơn sẽ có số oxi hoá âm, còn nguyên tố kia có số oxi hoá

dương ; còn đối với liên kết giữa hai nguyên tử cùng nguyên tố thì cả hai nguyên tử đó đều có số oxi hoá bằng 0.

Ví dụ : Trong H_2O (H – O – H) thì số oxi hoá của hiđro là +1, còn oxi là -2 ; còn trong hiđro peoxit H_2O_2 (H – O – O – H) thì trong liên kết O – O, oxi có số oxi hoá bằng không do đó trong H_2O_2 hiđro có số oxi hoá +1, còn oxi là -1.

Vì phân tử trung hoà điện, nên tổng số oxi hoá dương bằng tổng số oxi hoá âm ; nói cách khác tổng số oxi hoá của các nguyên tử trong phân tử bằng không.

Để tính nhanh số oxi hoá của các nguyên tố trong hợp chất, trước hết tính số oxi hoá của các nguyên tố có số oxi hoá không đổi (chỉ có một số oxi hoá duy nhất), sau đó tính số oxi hoá của các nguyên tố còn lại. Cụ thể là :

– Kim loại kiềm (nhóm IA) luôn luôn có số oxi hoá +1. Ví dụ :

$$\overset{+1}{Na}Cl, \overset{+1}{Li_2}CO_3, \ldots$$

– Kim loại kiềm thổ (nhóm IIA) luôn luôn có số oxi hoá +2. Ví dụ :

$$\overset{+2}{Ca}O, \overset{+2}{Ca}C_2, \overset{+2}{Mg}CO_3, \ldots$$

– Nhôm $\overset{+3}{Al}$, kẽm $\overset{+2}{Zn}$, flo $\overset{-1}{F}$.

– Hiđro trong các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ luôn có số oxi hoá +1, trừ hiđrua kim loại, ví dụ $K\overset{-1}{H}, Ca\overset{-1}{H_2}$.

– Oxi trong các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ luôn có số oxi hoá –2, trừ peoxit, siêu peoxit, ozonit, và hợp chất với flo. Ví dụ :

$$H_2\overset{-2}{O}, Ca\overset{-2}{O}, Al_2(S\overset{-2}{O}_4)_3, C_6H_{12}\overset{-2}{O}_6$$

$$Na_2\overset{-1}{O_2}, H_2\overset{-1}{O_2}, Ba\overset{-1}{O_2}$$

$$K\overset{-\frac{1}{2}}{O_2}, K\overset{-\frac{1}{3}}{O_3}, \overset{+2}{O}F_2, \overset{+1}{O_2}F_2$$

Cách tính số oxi hoá của các nguyên tố khác. Vài ví dụ :

$\overset{+1}{K}\overset{x}{Mn}\overset{-2}{O_4}$: $+1 + x + (-2.4) = 0 \rightarrow x = +7$

$\overset{+1}{Na_2}\overset{x}{Cr_2}\overset{-2}{O_7}$: $+1.2 + x.2 + (-2.7) = 0 \rightarrow x = +6$

$\overset{+2}{Mg}\ (\overset{x}{Cl}\overset{-2}{O_4})_2$: $+2 + x.2 + (-2.4.2) = 0 \rightarrow x = +7$

3. Ion

Ion đơn : Chỉ có 1 nguyên tử. Số oxi hoá bằng điện tích ion. Ví dụ : ion Fe^{3+} có số oxi hoá +3 ; ion S^{2-} có số oxi hoá – 2.

Chú ý : – Điện tích viết dấu (+) hoặc dấu (–) ở phía sau con số ; còn số oxi hoá thì viết dấu (+) hoặc dấu (–) ở phía trước con số.

– Đối với ion điện tích bằng 1 thì không cần viết con số 1 ; ví dụ Na^+, Cl^- nhưng số oxi hoá thì nhất thiết phải viết số 1, ví dụ $\overset{+1}{Na}, \overset{-1}{Cl}$.

Ion đa : gồm nhiều nguyên tử. Tổng số oxi hoá của các nguyên tử bằng điện tích ion. Ví dụ tính số oxi hoá của nitơ trong ion nitrat $\overset{x}{N}\overset{-2}{O_3^-}$:

$x + (-2.3) = -1 \rightarrow x = +5$

trong $\overset{x}{N}H_4^+$: $x + (+1.4) = +1 \rightarrow x = -3$

Đối với ion gồm nhiều nguyên tử cùng nguyên tố cũng tính theo quy tắc trên, ví dụ, số oxi hoá của O, S, Hg trong các ion $O_2^{2-}, S_2^{2-}, Hg_2^{2+}$ lần lượt là -1, -1, và $+1$.

4. Số oxi hoá trung bình

Số oxi hoá trung bình là trung bình cộng của tất cả các số oxi hoá của các nguyên tử cùng nguyên tố.

Ví dụ : Trong Fe_3O_4, sắt có số oxi hoá trung bình là x :

Ta có : $x.3+(-2.4)=0 \rightarrow x=+\frac{8}{3}$

Thực chất Fe_3O_4 có thể viết tách thành $\overset{+2}{Fe}O.\overset{+3}{Fe_2}O_3$, nghĩa là trong Fe_3O_4 có 1 nguyên tử $\overset{+2}{Fe}$ và hai nguyên tử $\overset{+3}{Fe}$.

5. Số oxi hoá của cacbon trong các hợp chất hữu cơ

Trong các hợp chất hữu cơ, cacbon luôn luôn có hoá trị IV nhưng nó có thể có các số oxi hoá từ −4 đến +4 tuỳ thuộc vào nguyên tử cacbon liên kết với các nguyên tử của nguyên tố nào. Trong liên kết của cacbon với các nguyên tố có độ âm điện lớn hơn như F, O, Cl, Br, S, N,... thì cacbon có số oxi hoá dương, còn trong liên kết với hiđro và kim loại thì cacbon có số oxi hoá âm. Liên kết giữa cacbon – cacbon thì cacbon có số oxi hoá bằng không. Như vậy số oxi hoá của một nguyên tử cacbon bằng tổng đại số của 4 số oxi hoá ứng với 4 liên kết của nguyên tử cacbon đó với các nguyên tử khác.

Vài ví dụ : Số oxi hoá của cacbon trong các hợp chất sau :

$$\overset{-4}{C}H_4, \overset{+4}{C}Cl_4, \overset{+2}{C}HCl_3, H\overset{0}{C}HO, \overset{-3}{C}H_3-\overset{-3}{C}H_3$$

Số oxi hoá trung bình của cacbon :

$$\overset{-3}{C}H_3-\overset{-2}{C}H_2-\overset{-3}{C}H_3,\ \overset{-3}{C}H_3-\overset{-1}{C}H_2-OH,\ \overset{-3}{C}H_3-\overset{+3}{C}OOH$$

Trung bình: $-\frac{8}{3}$ -2 0

Có thể dựa vào công thức phân tử để tính số oxi hoá trung bình.

Đối với các ví dụ trên ta có:

C_3H_8 $\quad \bar{x}.3+(+1.8)=0 \rightarrow \bar{x}=-\frac{8}{3}$

C_2H_6O $\quad \bar{x}.2+(+1.6)+(-2)=0 \rightarrow \bar{x}=-2$

$C_2H_4O_2$ $\quad \bar{x}.2+(+1.4)+(-2.2)=0 \rightarrow \bar{x}=0$

Và $C_6H_{12}O_6$ $\quad \bar{x}.6+(+1.12)+(-2.6)=0 \rightarrow \bar{x}=0$

§2. PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

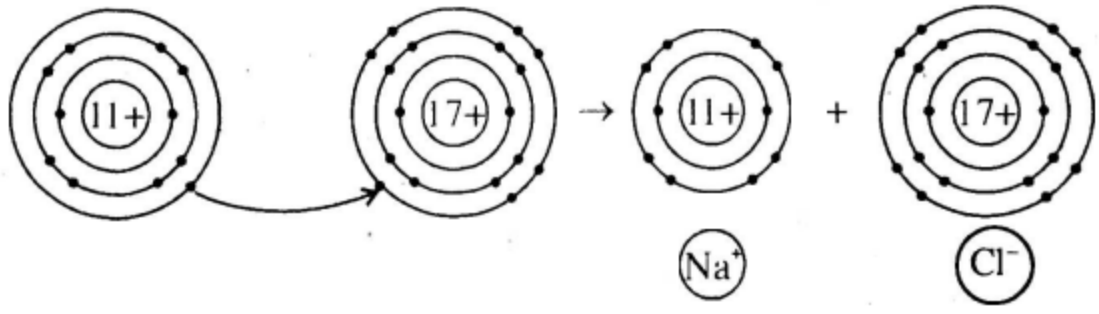
I – BẢN CHẤT CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Trước hết xét vài ví dụ :

Ví dụ 1. Phản ứng giữa natri và clo tạo thành hợp chất ion :

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

Theo sơ đồ cấu tạo nguyên tử :



Nguyên tử Na cho nguyên tử Cl một electron để trở thành ion Na^+ và Cl^-, sau đó hai ion này hút nhau theo lực hút tĩnh điện tạo thành phân tử NaCl có bản chất liên kết ion. Tóm tắt : $Na \rightarrow Na^+ + 1e$

$$Cl + 1e \rightarrow Cl^-$$

Còn theo số oxi hoá thì :

$$\overset{0}{Na} \rightarrow \overset{+1}{Na} + 1e$$

$$\overset{0}{Cl} + 1e \rightarrow \overset{-1}{Cl}$$

Nghĩa là số oxi hoá của Na tăng từ 0 đến +1, còn Cl giảm từ 0 xuống −1.

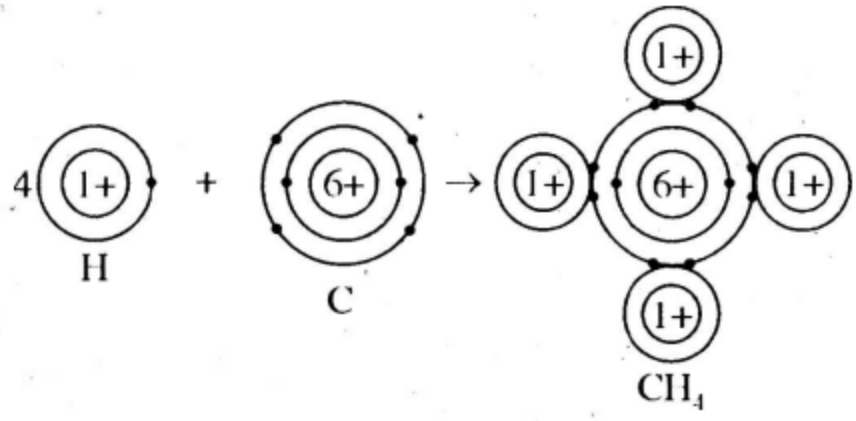
Có thể biểu diễn phản ứng giữa natri và clo theo cấu hình electron :

$$\underbrace{1s^2.2s^2 2p^6.3s^1}_{Na} + \underbrace{1s^2.2s^2 2p^6.3s^2 3p^5}_{Cl} \rightarrow \underbrace{1s^2.2s^2 2p^6}_{Na^+} + \underbrace{1s^2.2s^2 2p^6.3s^2 3p^6}_{Cl^-}$$

Ví dụ 2. Phản ứng giữa cacbon và hiđro (t^o, xt) tạo thành CH_4 là hợp chất cộng hoá trị.

$$C + 2H_2 \xrightarrow[xt]{t^o} CH_4$$

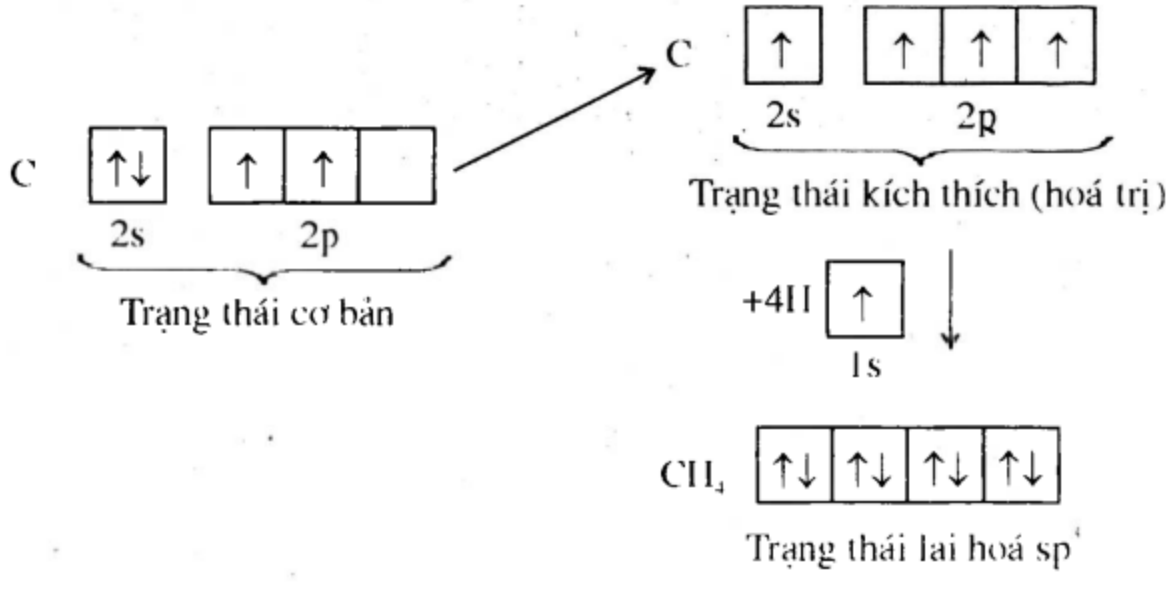
Theo sơ đồ cấu tạo nguyên tử :



Ta thấy 4 nguyên tử H góp 4 electron để tạo thành 4 cặp electron chung với C. Vì cacbon có độ âm điện lớn hơn hiđro nên cặp electron chung bị hút về phía cacbon, do đó số oxi hoá của hiđro là +1 và của cacbon là -4.

$$\begin{array}{rl} & \overset{0}{H} \rightarrow \overset{+1}{H} + 1e \\ 4x & \\ & \overset{0}{C} + 4e \rightarrow \overset{-4}{C} \\ 1x & \end{array}$$

Để hiểu bản chất của phản ứng trên ta dùng cấu hình electron dạng obitan :



II – CÁC ĐỊNH NGHĨA

Qua các ví dụ trên, chúng ta có thể rút ra các định nghĩa liên quan đến phản ứng oxi hoá - khử.

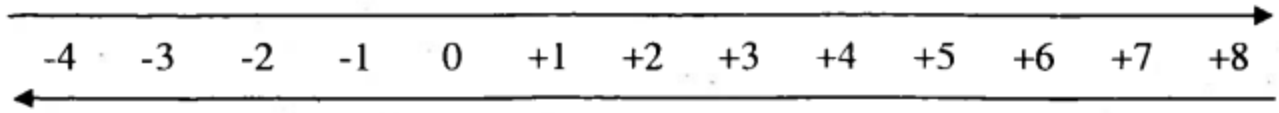
Chú ý : Có 3 cặp danh từ tương ứng, cùng nội dung : cho – nhận electron ; nhường – thu electron ; mất – lấy electron.

1. Chất oxi hoá : Chất oxi hoá là chất *thu electron* (còn gọi là chất bị khử), ứng với chất có số oxi hoá giảm.

2. Chất khử : chất khử là chất *nhường electron* (còn gọi là chất bị oxi hoá), ứng với chất có số oxi hoá tăng.

Để xác định chính xác và nhanh chất oxi hoá, chất khử ta dựa vào sơ đồ biến đổi số oxi hoá dưới đây :

Chiều tăng số oxi hoá, chất khử - n.e



Chiều giảm số oxi hoá, chất oxi hoá + ne

Mỗi một nấc ứng với cho hoặc nhận 1 electron.

Ví dụ : $\overset{+3}{Fe} + 3e \rightarrow \overset{0}{Fe}$ Sự khử

$\overset{-2}{S} \rightarrow \overset{+6}{S} + 8e$ Sự oxi hoá

$\overset{+5}{N} + 8e \rightarrow \overset{-3}{N}$ Sự khử

3. Sự oxi hoá : Sự oxi hoá là *quá trình cho* electron.

4. Sự khử : Sự khử là *quá trình nhận* electron.

Trong ví dụ trên ta thấy quá trình $\overset{+3}{Fe}$ nhận electron thành $\overset{0}{Fe}$ là sự khử, còn quá trình $\overset{-2}{S}$ cho electron thành $\overset{+6}{S}$ là sự oxi hoá. Ta thường nói khử $\overset{+3}{Fe}$ thành Fe, oxi hoá $\overset{-2}{S}$ thành $\overset{+6}{S}$.

Sự oxi hoá và sự khử là hai mặt của một quá trình oxi hoá - khử, chúng phải xảy ra đồng thời.

5. Phản ứng oxi hoá - khử

Phản ứng oxi hoá - khử là phản ứng hoá học trong đó có *sự chuyển dịch* (transfer) *electron* giữa các chất (hoặc trong một chất) tham gia phản ứng. Nói cách khác, phản ứng oxi hoá - khử là phản ứng trong đó có sự *thay đổi số oxi hoá* của các nguyên tố.

Phản ứng oxi hoá - khử còn được gọi là phản ứng *trao đổi electron* (để phân biệt với phản ứng trao đổi proton – phản ứng axit bazơ, trao đổi ion, trao đổi đồng vị, ...). Sự chuyển dịch electron ở đây cần hiểu là sự cho – nhận electron để trở thành các ion hoặc sự góp chung electron để tạo thành các liên kết cộng hoá trị giữa các chất (nguyên tử, phân tử, hoặc ion).

6. Cặp oxi hoá - khử liên hợp

Hai dạng trước và sau phản ứng của chất oxi hoá hoặc chất khử tạo thành cặp oxi hoá - khử liên hợp.

Ví dụ : $Zn + CuSO_4 \rightarrow ZnSO_4 + Cu\downarrow$ (1)

Hoặc $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu\downarrow$ (2)

Cặp thứ nhất ứng với chất khử : Zn^{2+}/Zn hoặc Zn^{+2}/Zn

Cặp thứ hai ứng với chất oxi hoá : Cu^{2+}/Cu hoặc Cu^{+2}/Cu

Dạng có số oxi hoá cao hơn gọi là dạng oxi hoá, còn dạng có số oxi hoá thấp hơn gọi là dạng khử. Tổng quát, cặp *oxi hoá - khử liên hợp* là : *dạng oxi hoá/dạng khử.*

Ý nghĩa của danh từ liên hợp là dạng oxi hoá nhận electron thành dạng khử và ngược lại.

Ví dụ : $Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

§3. CÂN BẰNG PHƯƠNG TRÌNH HÓA HỌC CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ

Thường người ta cân bằng phương trình hóa học của phản ứng oxi hoá - khử theo phương pháp ion - electron (không dựa vào số oxi hoá).

I - CÂN BẰNG PHƯƠNG TRÌNH HÓA HỌC CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ THEO PHƯƠNG PHÁP THĂNG BẰNG ELECTRON

Ví dụ 1. Cân bằng phương trình phản ứng khử sắt (III) oxit bằng hiđro :

$$Fe_2O_3 + H_2 \rightarrow Fe + H_2O$$

Ta xác định theo các bước sau :

a) Xác định số oxi hoá của các nguyên tố trong phản ứng để tìm xem chất nào là chất oxi hoá, chất nào là chất khử

$$\overset{+3}{Fe_2}\overset{-2}{O_3} + \overset{0}{H_2} \rightarrow \overset{0}{Fe} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$$

Số oxi hoá của sắt giảm +3 đến 0 : $\overset{+3}{Fe}$ (trong Fe_2O_3) là chất oxi hoá.

Số oxi hoá của hiđro tăng từ 0 đến +1 : H_2 là chất khử.

b) Viết các quá trình oxi hoá và quá trình khử, cân bằng mỗi quá trình

$$H_2 \rightarrow 2\overset{+1}{H} + 2e$$

$$\overset{+3}{Fe} + 3e \rightarrow Fe$$

c) Tìm hệ số của chất oxi hoá và chất khử sao cho *số electron do chất khử cho bằng số electron do chất oxi hoá nhận*

– Tìm bội số chung nhỏ nhất (BSCNN) cho hai hệ số electron (ở đây là 3.2 = 6).

– Hệ số của mỗi chất = $\dfrac{\text{BSCNN}}{\text{hệ số electron}}$

Đối với Fe là : $\dfrac{6}{3} = 2$

Đối với H_2 là : $\frac{6}{2} = 3$

Hệ số : 3 | $H_2 \rightarrow 2\overset{+1}{H} + 2e$

2 | $\overset{+3}{Fe} + 3e \rightarrow Fe$

– Các hệ số 2 và 3 có nghĩa là 2 ion $\overset{+3}{Fe}$ đã nhận 6 electron do 6 nguyên tử hiđro cho.

d) Đặt các hệ số của chất oxi hoá và chất khử vào phương trình hoá học và kiểm tra lại :

$$Fe_2O_3 + 3H_2 \rightarrow 2Fe + 3H_2O \qquad (1)$$

Ví dụ 2. Cân bằng phương trình hoá học của phản ứng đốt khí hiđro sunfua :

$$H_2S + O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

a) Tìm số oxi hoá của các nguyên tố trong phản ứng

$$\overset{+1\ -2}{H_2\ S} + \overset{0}{O_2} \rightarrow \overset{+4\ -2}{S\ O_2} + \overset{+1\ -2}{H_2\ O}$$

Số oxi hoá của lưu huỳnh tăng từ –2 đến +4, vậy $\overset{-2}{S}$ (trong H_2S) là chất khử.

Số oxi hoá của oxi giảm từ 0 đến –2, vậy O_2 là chất oxi hoá.

b) Viết các quá trình oxi hoá và quá trình khử, cân bằng mỗi quá trình

$$\overset{-2}{S} \rightarrow \overset{+4}{S} + 6e$$

$$O_2 + 4e \rightarrow 2\overset{-2}{O}$$

c) Tìm hệ số của chất oxi hoá và chất khử

– Bội số chung nhỏ nhất cho hai hệ số electron ở đây là 12.

– Hệ số của $\overset{-2}{S}$ là $\frac{12}{6} = 2$

– Hệ số của O_2 là $\frac{12}{4} = 3$

d) Đặt các hệ số của chất oxi hoá và chất khử vào phương trình hoá học và kiểm tra lại.

$$2H_2S + 3O_2 \rightarrow 2SO_2 + 2H_2O \qquad (2)$$

Ví dụ 3. Cân bằng phương trình hoá học của phản ứng điều chế clo từ axit clohiđric và mangan đioxit.

a) $HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

$$\overset{-1}{H}\overset{}{Cl} + \overset{+4}{Mn}O_2 \rightarrow \overset{+2}{Mn}Cl_2 + \overset{0}{Cl_2} + H_2O$$

Ở đây $\overset{+4}{Mn}$ (trong MnO_2) là chất oxi hoá.

$\overset{-1}{Cl}$ (trong HCl) là chất khử.

b) $1 \mid 2\overset{-1}{Cl} \rightarrow \overset{0}{Cl_2} + 2e$

$1 \mid \overset{+4}{Mn} + 2e \rightarrow \overset{+2}{Mn}$

c) Tìm hệ số của hai chất oxi hoá và chất khử ở đây là 2 nguyên tử clo và 1 nguyên tử mangan

d) Đặt hệ số của chất oxi hoá và chất khử vào phương trình và trên cơ sở đó cân bằng toàn phương trình :

$$2HCl + MnO_2 \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O$$

Nhận xét :

Đối với phương trình hoá học trên, ngoài chất oxi hoá và chất khử còn có những chất không trực tiếp tham gia phản ứng oxi hoá - khử mà làm môi trường cho phản ứng, cần thiết để cho phản ứng xảy ra.

Ở vế phải của phương trình có 4 nguyên tử clo, ở vế trái có 2 nguyên tử clo, do đó ở vế trái phải thêm 2 phân tử HCl.

Như vậy, tổng cộng có 4 phân tử HCl, $2Cl^-$ trong 2 phân tử HCl là chất khử, còn $4H^+$ trong cả 4 phân tử HCl hoá hợp với $2O^{-2}$ để phản ứng khử $\overset{+4}{Mn}$ có thể xảy ra.

Vậy phương trình đã cân bằng là :

$$MnO + 4HCl \rightarrow MnCl_2 + Cl_2 + 2H_2O \qquad (3)$$

Chú ý. Khi đã quen với việc cân bằng phương trình hoá học của phản ứng oxi hoá - khử không nhất thiết phải chia ra từng bước như trên mà tuỳ theo sáng kiến làm thế nào cho thuận tiện và nhanh.

Ví dụ 4. Cân bằng phương trình hoá học của phản ứng giữa hiđro peoxit (H_2O_2) và chì sunfua (PbS).

a) $\overset{+1\ -1}{H_2O_2} + \overset{+2\ -2}{PbS} \rightarrow \overset{+2\ +6\ -2}{PbSO_4} + \overset{+1\ -2}{H_2O}$

– Cần lưu ý rằng, trong hiđropeoxit có ion O_2^{2-} và số oxi hoá của oxi là –1.

Trong phản ứng trên, số oxi hoá của oxi từ –1 giảm xuống –2. Vậy H_2O_2 là chất oxi hoá.

Lưu huỳnh là S^{-2} là chất khử.

b)
$$\begin{array}{c|l} 1 & \overset{-2}{S} \rightarrow \overset{+6}{S} + 8e \\ 4 & 2\overset{-1}{O} + 2e \rightarrow 2\overset{-2}{O} \end{array}$$

c) Đặt các hệ số vào phương trình phản ứng :

$$4H_2O_2 + PbS \rightarrow PbSO_4 + 4H_2O \qquad (4)$$

Ví dụ 5. Cân bằng phương trình phản ứng giữa hiđro peoxit (H_2O_2) và axit iodic (HIO_3)

$$\overset{+1\ -1}{H_2O_2} + \overset{+1\ +5\ -2}{HIO_3} \rightarrow \overset{0}{I_2} + \overset{+1\ -2}{H_2O} + \overset{0}{O_2}$$

Trong phản ứng trên, số oxi hoá của oxi từ –1 tăng lên 0, vậy H_2O_2 là chất khử.

Số oxi hoá của iot từ +5 giảm xuống 0, vậy HIO_3 là chất oxi hoá.

$$\begin{array}{c|l} 5 & 2\overset{-1}{O} \rightarrow O_2 + 2e \\ 1 & 2\overset{+5}{I} + 10e \rightarrow I_2 \end{array}$$

Đặt các hệ số vào phương trình :

$$5H_2O_2 + 2HIO_3 \rightarrow I_2 + 6H_2O + 5O_2 \qquad (5)$$

Nhận xét : Qua các ví dụ (4) và (5) ta thấy, trong phản ứng (4) H_2O_2 đóng vai trò chất oxi hoá, trong phản ứng (5), H_2O_2 đóng vai trò chất khử.

Như vậy, H_2O_2 vừa có tính oxi hoá, vừa có tính khử. Một số chất khác như lưu huỳnh đioxit (SO_2), nitơ đioxit (NO_2), ... cũng vừa có tính oxi hoá, vừa có tính khử.

II - CÂN BẰNG PHƯƠNG TRÌNH HOÁ HỌC CỦA PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ THEO PHƯƠNG PHÁP ION – ELECTRON HAY PHƯƠNG PHÁP BÁN PHẢN ỨNG

Theo phương pháp bán phản ứng thì các bước cân bằng như sau (ví dụ hoà tan Cu bằng dung dịch HNO_3 loãng) :

a) Bước 1 : Viết sơ đồ phản ứng (có thể chưa cần viết đầy đủ tất cả các chất trong phương trình phản ứng, dĩ nhiên phải viết đầy đủ các cặp oxi hoá - khử)

$$Cu + HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO\uparrow + H_2O \text{ } (H_2O \text{ có thể chưa viết})$$

b) Bước 2 : Tính số oxi hoá của các nguyên tố có số oxi hoá thay đổi (bước này giống như phương pháp thăng bằng electron)

c) Bước 3 : Khác với phương pháp thăng bằng electron, theo phương pháp bán phản ứng ta phải viết các quá trình cho và quá trình nhận electron dưới dạng các bán phản ứng theo quy tắc sau : các dạng oxi hoá và dạng khử của các chất oxi hoá và chất khử nếu thuộc chất điện li mạnh (axit mạnh, bazơ mạnh, muối tan, trừ vài chất như $HgCl_2$ tan nhưng không phải là chất điện li mạnh) thì viết dưới dạng ion chứa nguyên tố cho hoặc nhận electron ; còn các chất điện li yếu, không điện li (kể cả chất rắn – kết tủa, chất khí) thì viết dưới dạng nguyên tử hoặc phân tử. *Như vậy phương pháp bán phản ứng chỉ áp dụng cho các phản ứng xảy ra trong dung dịch.*

Trong ví dụ ở trên ta có :

$$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \qquad \text{Bán phản ứng khử}$$

$$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O \qquad \text{Bán phản ứng oxi hoá}$$

Chú ý :

+ Số electron cho, nhận cũng giống phương pháp thăng bằng electron.

+ Tuỳ theo môi trường (axit, bazơ, trung tính) và tuỳ số nguyên tử oxi, ta cần thêm vào vế trái ion H^+ hoặc OH^- hoặc H_2O vào vế phải tạo ra H_2O, hoặc ion H^+, OH^-.

+ Tổng điện tích 2 vế bao giờ cũng phải bằng nhau và như vậy có thể cân bằng các phản ứng theo điện tích.

d) Bước 4: Cân bằng số electron cho, nhận ở hai bán phản ứng, sau đó cộng gộp lại ta có :

$$\begin{array}{l|l} 3 & Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e \\ 2 & NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO\uparrow + 2H_2O \end{array}$$

$$3Cu + 8H^+ + 2NO_3^- \rightarrow 3Cu^{2+} + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Để chuyển phương trình dạng ion thành dạng phân tử, cần cộng thêm vào hai vế những lượng như nhau các ion trái dấu để bù trừ điện tích. Ở ví dụ trên, cần cộng vào hai vế $6NO_3^-$, ta có :

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO\uparrow + 4H_2O$$

Chú ý quan trọng : Khi viết và cân bằng các phương trình cần đặc biệt chú ý tới môi trường Cũng hai chất A, B tác dụng với nhau, nhưng tuỳ môi trường thu được các sản phẩm khác nhau.

Ví dụ điển hình:

– Môi trường axit:

$$2MnO_4^- + 5SO_3^{2-} + 6H^+ \rightarrow 2Mn^{2+} + 5SO_4^{2-} + 3H_2O$$

Màu hồng rất nhạt, gần như không màu

– Môi trường trung tính :

$$2MnO_4^- + 3SO_3^{2-} + H_2O \rightarrow 2MnO_2\downarrow + 3SO_4^{2-} + 2OH^-$$

Kết tủa nâu đen

– Môi trường bazơ :

$$2MnO_4^- + SO_3^{2-} + 2OH^- \rightarrow 2MnO_4^{2-} + SO_4^{2-} + H_2O$$

Màu lục

Ngoài cách sử dụng số oxi hoá, chúng ta có thể cân bằng theo phương pháp bán phản ứng mà không dùng số oxi hoá.

Nguyên tắc như sau :

1. Viết chất oxi hoá, chất khử và những sản phẩm phản ứng.

2. Viết các bán phản ứng oxi hoá và khử rồi cân bằng.

– Trước hết cân bằng khối lượng nghĩa là làm cho số nguyên tử của nguyên tố ở hai vế của phương trình bằng nhau.

– Sau khi đã cân bằng khối lượng thì chuyển sang cân bằng điện tích, nghĩa là làm cho điện tích ở hai vế bằng nhau.

Ở đây, ta dùng cách thêm bớt electron để thay đổi điện tích. Chẳng hạn khi cần thêm điện tích âm và bớt điện tích dương thì ta cộng thêm một số ellectron, còn khi cần thêm điện tích dương hoặc bớt điện tích âm thì phải trừ đi một số electron tương ứng.

3. Sau khi đã viết xong các bán phản ứng cần tập hợp lại thành phương trình đầy đủ. Trước hết cần làm cho số electron tham gia trong các bán phản ứng phải bằng nhau bằng cách nhân bán phản ứng này với số electron tham giaa trong nửa phản ứng kia,... Sau đó cộng chúng lại theo từng vế.

Để kiểm tra xem phương trình đã cân bằng chưa, trước hết cần kiiểm tra cân bằng khối lượng bằng cách tính số nguyên tử của mỗi loại nguyên tố trong từng vế để xem đã bằng nhau chưa. Sau đó kiểm tra tổng điện tích ở mỗi vế.

Ví dụ 1. Cân bằng phương trình hoá học của phản ứng giữa brom và iron sắt (II).

$$Fe^{2+} + Br_2 \rightarrow Fe^{3+} + Br^-$$

a) Chất oxi hoá là Br_2 và sau phản ứng sẽ tạo thành Br^-. Ta có cặp Br_2/Br^-.

Chất khử Fe^{2+} và sau phản ứng sẽ tạo thành Fe^{3+}. Ta có cặp Fe^{2+}/Fe^{3+}.

b) Nửa phản ứng Br_2/Br^- đã cân bằng :

$$Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^-$$

Nửa phản ứng Fe^{2+}/Fe^{3+} đã cân bằng :

$$Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e$$

c) Tổng hợp lại thành phương trình đầy đủ :

$$\begin{array}{c|l} 1 & Br_2 + 2e \rightarrow 2Br^- \\ 2 & Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + 1e \\ \hline & Br_2 + 2Fe^{2+} \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Br^- \end{array}$$

Ví dụ 2. Cân bằng phương trình hoá học của phản ứng giữa ion pemanganat (MnO_4^-) và ion iotua (I^-) trong dung dịch axit (trong dung dịch axit có ion H^+).

$$MnO_4^- + H^+ + I^- \rightarrow Mn^{2+} + I_2 + H_2O$$

a) Chất oxi hoá là MnO_4^-, trong dung dịch axit nó bị khử thành Mn^{2+} và nước. Oxi trong MnO_4^- kết hợp với ion H^+ trong quá trình phản ứng để tạo thành nước.

Chất khử I^-, trong phản ứng nó bị oxi hoá tạo thành I_2.

b) Nửa phản ứng MnO_4^- / Mn^{2+} trong dung dịch axit :

$$MnO_4^- + H^+ \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$$

Vì ion MnO_4^- chứa 4 nguyên tử oxi, nó có thể tạo thành 4 phân tử H_2O. Điều đó có nghĩa là cần 8 ion H^+ để tạo thành 4 phân tử nước.

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Bây giờ ta cân bằng điện tích

Vế bên trái ta có điện tích = $-1 + 8 = +7$

Vế bên phải ta có điện tích = $+2$

Điều đó có nghĩa là phải thêm vào vế trái 5 electron để cân bằng điện tích.

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$$

Nửa phản ứng I^-/I_2 :

$$2I^- \rightarrow I_2 + 2e$$

c) Để có toàn phương trình, cần nhân nửa phản ứng MnO_4^- / Mn^{2+} với 2 và nhân nửa phản ứng I^-/I_2 với 5 ; như vậy là có sự chuyển dịch 10 electron.

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10e \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

$$10I^- \rightarrow 5I_2 + 10e$$

$$2MnO_4^- + 16H^+ + 10I^- \rightarrow 2Mn^{2+} + 8H_2O + 5I_2$$

§4. CÁC CHẤT OXI HOÁ, CHẤT KHỬ THÔNG DỤNG VÀ CÁC KIỂU PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ QUAN TRỌNG

I - CHẤT OXI HOÁ THÔNG DỤNG

– Các phi kim (như O_2, Cl_2, Br_2,...).

– Các hợp chất như kali pemanganat ($KMnO_4$), kali đicromat ($K_2Cr_2O_7$), kali clorat ($KClO_3$), natri hipoclorit (NaClO),...

– Các axit như H_2SO_4 đặc, axit HNO_3 đặc.

– Một số chất có tính oxi hoá như hiđro peoxit (H_2O_2) nhưng cũng có tính khử.

II - CHẤT KHỬ THÔNG DỤNG

– Các kim loại ; cacbon.

– Các hợp chất như hiđro sunfua (H_2S), cacbon oxit (CO),...

– Một số chất có tính khử như lưu huỳnh đioxit (SO_2) nhưng cũng có tính oxi hoá.

III - CÁC KIỂU PHẢN ỨNG OXI HOÁ - KHỬ QUAN TRỌNG

1. Phản ứng giữa kim loại và phi kim

Để điều chế một số oxit, một số muối.

Ví dụ : $2Mg + O_2 \rightarrow 2MgO$

$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$

2. Phản ứng giữa kim loại và axit

Để điều chế một lượng nhỏ hiđro và một số muối.

Ví dụ : $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

3. Phản ứng giữa kim loại hoạt động với nước

Để điều chế hiđroxit tương ứng.

Ví dụ : $2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2$

4. Phản ứng cháy

Để sản xuất nhiệt năng trong công nghiệp, trong cơ thể

Ví dụ : $C + O_2 \rightarrow CO_2$

(than)

$CH_4 + 2O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$

$C_6H_{12}O_6 + O_2 \xrightarrow{\text{hô hấp}} 6CO_2 + 6H_2O$

(đường)

5. Phản ứng khử oxit kim loại (quặng) thành kim loại (luyện kim)

Ví dụ : $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$ (Cơ sở phản ứng luyện gang)

$WO_3 + 3H_2 \rightarrow W + 3H_2O$ (Để sản xuất một lượng nhỏ vonfam)

$Fe_2O_3 + 2Al \rightarrow Al_2O_3 + 2Fe$ (Để sản xuất một lượng nhỏ sắt)

6. Phản ứng điện phân

Để sản xuất các kim loại hoạt động như Na, Ca, Al.

Ví dụ : $2Al_2O_3 \xrightarrow{\text{điện phân}} 4Al + 3O_2$

(nóng chảy)

§5. THẾ OXI HOÁ - KHỬ

Thế oxi hoá - khử là thước đo khả năng oxi hoá và khả năng khử của các chất.

Trong phần này ta sẽ xem xét thế oxi hoá - khử là gì và cách sử dụng chúng như thế nào ?

I - ĐIỆN CỰC. THẾ ĐIỆN CỰC

Một thanh kim loại nhúng vào dung dịch muối của nó tạo thành một điện cực.

– Chẳng hạn : Một thanh kẽm nhúng vào một cốc đựng dung dịch muối $ZnSO_4$ tạo thành điện cực kẽm. Một thanh đồng nhúng vào một cốc đựng dung dịch muối $CuSO_4$ tạo thành điện cực đồng.

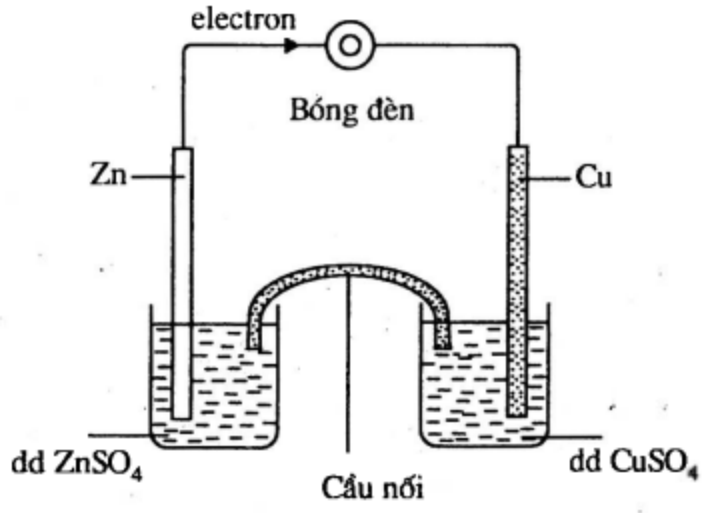
Giữa kim loại và dung dịch bao quanh nó phát sinh một hiệu điện thế gọi là *thế điện cực*.

Do các kim loại hoạt động mạnh yếu khác nhau (khả năng khử khác nhau) nên mỗi kim loại có một thế điện cực riêng đặc trưng cho hoạt động hoá học của kim loại đó.

II - PIN

Lấy hai điện cực chẳng hạn điện cực kẽm và điện cực đồng đặt bên nhau và lấy ống chữ U đựng dung dịch KNO_3 trong aga (thạch) hoặc một băng giấy lọc tẩm dung dịch KNO_3 đậm đặc làm cầu nối ta được một pin (pin Zn - Cu) (H.1)

Dùng một dây dẫn nối thanh kẽm với thanh đồng và mắc vào giữa một bóng đèn nhỏ.



Hình 1 : Pin Zn - Cu

Khi mạch điện được đóng kín thì bóng đèn sáng lên, chứng tỏ rằng electron đã đi qua dây dẫn. Nếu thay bóng đèn bằng một điện kế thì ta sẽ đo được dòng điện.

Kẽm trong điện cực kẽm tan vào dung dịch và giảm khối lượng, trong khi đó đồng kết tủa trên điện cực đồng. Phản ứng xảy ra như sau :

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Điều đó cũng giống phản ứng xảy ra khi cho kẽm trực tiếp vào dung dịch $CuSO_4$. Tuy nhiên điểm khác nhau là ở chỗ khi cho kẽm trực tiếp vào dung dịch $CuSO_4$ thì năng lượng của phản ứng giải phóng ra dưới dạng nhiệt làm nóng ống nghiệm (ví dụ 2, phần §1) ; còn trong thí nghiệm này thì năng lượng giải phóng ra dưới dạng điện năng. Chính nhờ phản ứng oxi hoá - khử trên mà pin sinh ra dòng điện.

Phản ứng trên có thể viết thành hai nửa phản ứng :

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$ trên điện cực kẽm.

và $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ trên điện cực đồng

Ở điện cực kẽm, các nguyên tử Zn cho electron và tạo thành các ion Zn^{2+} đi vào dung dịch. Các electron đi từ điện cực kẽm qua mạch ngoài (bao gồm cả bóng đèn) đến điện cực đồng. Ở đó các ion đồng nhận electron để tạo thành các nguyên tử đồng. Vậy :

Điện cực kẽm là điện cực âm (anot). *Ở điện cực âm xảy ra quá trình oxi hoá.*

Điện cực đồng là điện cực dương (catot). *Ở điện cực dương xảy ra quá trình khử.*

Còn nhiệm vụ của cầu muối là gì ?

Cầu muối có hai nhiệm vụ chính :

– Nó làm kín mạch điện bằng cách cho các ion dịch chuyển từ nửa phản ứng này sang nửa phản ứng kia.

– Ngoài ra nó còn giữ cho dung dịch muối luôn được trung hoà điện.

Trong quá trình xảy ra phản ứng, ở cực âm nồng độ các ion Zn^{2+} ngày càng tăng và ngược lại ở cực dương khi các ion Cu^{2+} bị khử, ngày càng dư các ion SO_4^{2-}. Điện tích dương (của Zn^{2+}) dư ra sẽ được trung hoà phần lớn bởi các ion NO_3^- từ trong cầu muối đi vào dung dịch hoặc các ion Zn^{2+} đi vào cầu muối. Điện tích âm (của SO_4^{2-}) dư sẽ được trung hoà phần lớn bởi các ion K^+ từ cầu muối đi vào dung dịch hoặc các ion SO_4^{2-} đi vào cầu muối.

Sức điện động của pin.

Nếu dung dịch $CuSO_4$ và $ZnSO_4$ trong điện cực đồng và kẽm có nồng độ 1 mol/l ở nhiệt độ 25°C thì thế hiệu giữa hai thanh kim loại đo được là 1,1 von.

Với một von kế có điện trở trong rất lớn thì thế hiệu đo được đó bằng *sức điện động* của pin. Sức điện động (viết tắt là sđđ) được kí hiệu là E và biểu thị bằng von.

Sức điện động của pin bằng hiệu số các thế điện cực. Thực nghiệm cho biết sđđ của pin phụ thuộc vào nhiều yếu tố như nồng độ các chất tham gia phản ứng oxi hoá - khử, nhiệt độ, ... Vì vậy, để tiện so sánh người ta quy định lấy nồng độ của các chất đó là 1 mol/l và ở nhiệt độ 25°C.

Sức điện động đo được trong những điều kiện đó gọi là *sđd tiêu chuẩn* E^o.

Sức điện động tiêu chuẩn, E^o của một pin rất quan trọng vì nó là thước đo khuynh hướng xảy ra của một phản ứng oxi hoá - khử.

Nếu E^o có giá trị dương thì phản ứng oxi hoá - khử xảy ra theo chiều ta viết. nếu E^o có giá trị âm phản ứng diễn ra theo chiều ngược lại.

$$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu \qquad E^o = 1,10V$$

$$Zn^{2+} + Cu \rightarrow Zn + Cu^{2+} \qquad E^o = -1,10V$$

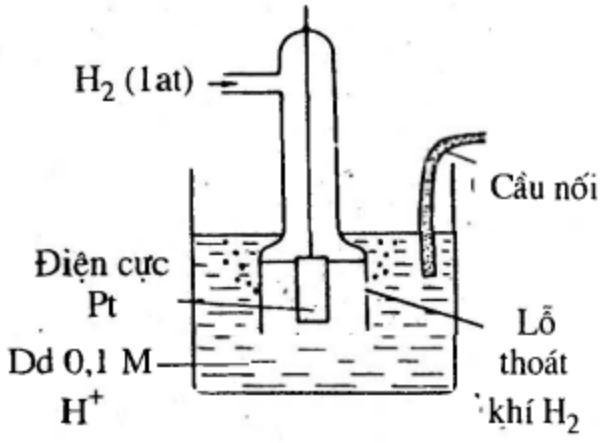
III. XÁC ĐỊNH THẾ ĐIỆN CỰC

Người ta không thể đo được thế của một điện cực vì trong bất kì pin nào cũng xảy ra hai phản ứng ở hai điện cực.

Người ta chỉ có thể đo được hiệu của hai thế điện cực.

Vì vậy muốn xác định thế của một điện cực nào đó, người ta phải mắc điện cực đó với một điện cực khác mà thế của nó được quy ước bằng không. Đó là điện cực hiđro chuẩn.

– Điện cực hiđro chuẩn



Hình 2. Điện cực hiđro

Điện cực hiđro chuẩn gồm một tấm platin phủ muội platin, trên bề mặt của nó được bão hoà bởi khí H_2 (áp suất 1atm) nhúng trong dung dịch axit có nồng độ H^+ là 1 mol/l (Hình 2).

Trên bề mặt điện cực, xảy ra quá trình :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$$

Như trên đã nói thế *điện cực chuẩn của hiđro được quy ước chọn bằng không.*

(Pt ở đây không tham gia phản ứng oxi hoá - khử)

Ghi chú. Các điện cực khí khác cũng tương tự như điện cực hiđro.

– Đo thế điện cực chuẩn

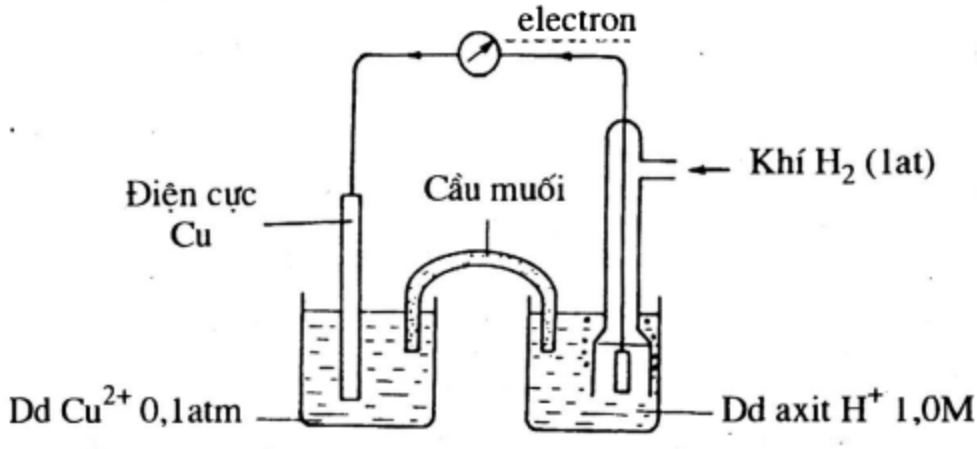
Ví dụ 1. Chẳng hạn muốn đo thế điện cực chuẩn của điện cực đồng Cu^{2+}/Cu, người ta lắp thiết bị như hình vẽ. Khi mạch kín thì đo được $E^o = 0,34$ V.

Điện cực hiđro là điện cực âm.

Điện cực đồng là điện cực dương.

Phản ứng trên điện cực âm là : $H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$.

Phản ứng trên điện cực dương là : $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$.



Hình 3. Đo thế điện cực tiêu chuẩn

Sức điện động của pin bằng hiệu của hai thế điện cực mà một thế điện cực được quy ước chọn là 0.

Vậy thế điện cực của đồng là + 0,34 V.

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu \qquad E^o = +0,34 \text{ V}$$

Ví dụ 2. Khi nối điện cực chuẩn kẽm, Zn^{2+}/Zn với điện cực chuẩn hiđro, H^+/H_2 thì sức điện động của pin là 0,76 von. Trong trường hợp này điện cực kẽm là điện cực âm. Vậy thế điện cực chuẩn của kẽm là – 0,76 V.

Phản ứng xảy ra trên điện cực âm : $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$

Phản ứng xảy ra trên điện cực dương : $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

Chú ý rằng phản ứng xảy ra trên điện cực hiđro bây giờ ngược với trường hợp ở ví dụ 1.

IV- ĐỘ MẠNH CỦA CHẤT OXI HOÁ, CHẤT KHỬ

Thế điện cực chuẩn là thước đo trực tiếp độ mạnh của các chất oxi hoá và chất khử.

Chẳng hạn thế điện cực chuẩn của các bán phản ứng kẽm Zn^{2+}/Zn, hiđro H^+/H_2 và đồng Cu^{2+}/Cu.

Bảng 1. Thế điện cực chuẩn của các nửa phản ứng

Chất oxi hoá			Chất khử		E^o
Khả năng oxi hoá tăng	↑	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	Khả năng khử tăng	↓	+0,34
		$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$			0,00
		$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$			–0,76

Các giá trị thế điện cực chuẩn ghi trong bảng ứng với các quá trình khử, đó là *thế khử chuẩn*. Ngược lại thế ứng với các quá trình oxi hoá là thế *oxi hoá chuẩn*.

Đối với mỗi bán phản ứng, thế oxi hoá và thế khử chuẩn có giá trị về số bằng nhau nhưng ngược dấu.

Như vậy, *giá trị của E^o là thước đo độ mạnh của cả chất oxi hoá và chất khử.*

Trong bảng trên, Cu^{2+} là chất oxi hoá mạnh nhất, nó có giá trị thế khử chuẩn lớn nhất (dương nhất) còn Zn^{2+} là chất oxi hoá yếu nhất, nó có giá trị thế khử chuẩn nhỏ nhất (âm nhất).

Mặt khác, Zn là chất khử mạnh hơn H_2 và Cu.

$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$; Thế oxi hoá chuẩn $E^o = + 0,76$ V

$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e$; Thế oxi hoá chuẩn $E^o = 0,00$ V

$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$; Thế oxi hoá chuẩn $E^o = - 0,34$ V

Ở đây Zn là chất khử mạnh nhất nên có giá trị thế oxi hoá chuẩn lớn nhất (dương nhất), còn Cu là chất khử yếu nhất nên có thế oxi hoá chuẩn nhỏ nhất.

Thế khử chuẩn của một số lớn nửa phản ứng oxi hoá khử thường dùng được ghi trong bảng 2.

Chất oxi hoá mạnh nhất là F_2 có giá trị E^o dương nhất được xếp ở đầu bảng. Chất oxi hoá yếu nhất là K^+ có giá trị E^o âm nhất được xếp ở cuối bảng. Như vậy flo là chất dễ nhận electron nhất trong các chất có mặt trong bảng, còn ion K^+ là chất ít khuynh hướng nhận electron hơn các chất khác.

Ngược lại K là chất khử mạnh nhất trọng bảng trong khi đó thì F^- là chất khử yếu nhất.

Điều đó cho thấy tính chất đảo nhau của một cặp oxi hoá - khử. *Chất oxi hoá càng mạnh thì chất khử liên hợp với nó càng yếu và ngược lại.*

Bảng 2. Thế khử chuẩn của một số nửa phản ứng oxi hoá - khử.

Chất oxi hóa mạnh nhất ↑ Tính oxi hóa tăng

	E°/vol
$F_2(k) + 2e \rightarrow 2F^-(dd)$	+ 2,87
$H_2O_2(aq) + 2H^+(dd) + 2e \rightarrow 2H_2O(l)$	+ 1,77
$MnO(r) + 4H^+(dd) + 3e \rightarrow MnO_2(r) + 2H_2O(l)$	+ 1,70
$2HClO(aq) + 2H^+(dd) + 2e \rightarrow Cl_2(dd) + 2H_2O(l)$	+ 1,59
$MnO_4^-(aq) + 8H^+(dd) + 5e \rightarrow Mn^{2+}(dd) + 4H_2O(l)$	+ 1,51
$Cl_2(aq) + 2e \rightarrow 2Cl^-(dd)$	+ 1,36
$MnO_2(r) + 4H^+(dd) + 2e \rightarrow Mn^{2+}(dd) + 2H_2O(l)$	+ 1,23
$Br_2(aq) + 2e \rightarrow 2Br^-(dd)$	+ 1,09
$NO_3^-(aq) + 2H^+(dd) + e \rightarrow NO_2(k) + H_2O(l)$	+ 0,80
$Ag^+(aq) + e \rightarrow Ag(r)$	+ 0,80
$Fe^{3+}(aq) + e \rightarrow Fe^{2+}(dd)$	+ 0,77
$2H^+(aq) + O_2(k) + 2e \rightarrow H_2O_2(dd)$	+ 0,68
$I_2(aq) + 2e \rightarrow 2I^-(dd)$	+ 0,54
$Cu^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Cu(r)$	+ 0,34
$2H^+(aq) + 2e \rightarrow H_2(k)$	0,00
$Pb^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Pb(r)$	− 0,13
$Fe^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Fe(r)$	− 0,44
$Zn^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Zn(r)$	− 0,76
$Al^{3+}(aq) + 3e \rightarrow Al(r)$	− 1,66
$Mg^{2+}(aq) + 2e \rightarrow Mg(r)$	− 2,37
$Na^+(aq) + e \rightarrow Na(r)$	− 2,71
$K^+(aq) + e \rightarrow K(r)$	− 2,92

Tính khử tăng ↓ Chất khử mạnh nhất

V - SỬ DỤNG THẾ ĐIỆN CỰC

1. Sử dụng thế điện cực để dự đoán xem một phản ứng oxi hoá - khử có khả năng xảy ra hay không

Ví dụ 1. Xét xem phản ứng sau có khả năng xảy ra hay không :

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

– Như ta đã biết, thế điện cực chuẩn E^o là số đo trực tiếp độ mạnh của chất oxi hoá và chất khử.

Quá trình khử :	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	$E^o = + 0,34$ V
Quá trình oxi hoá :	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	$E^o = + 0,76$ V
Cộng lại :	$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$	$E^o_{\text{phản ứng}} = 1,10$ V

Thế của phản ứng có giá trị dương, $E^o_{p.ư} > 0$, vậy phản ứng trên có thể xảy ra.

Ví dụ 2. Xét xem phản ứng sau có khả năng xảy ra không :

$$Zn^{2+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + Zn$$

Quá trịnh khử :	$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$	$E^o = - 0,76$ V
Quá trình oxi hoá :	$Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$	$E^o = - 0,34$ V
Cộng lại :	$Zn^{2+} + Cu \rightarrow Cu^{2+} + Zn$	$E^o_{p.ư} = - 1,10$ V

Thế của phản ứng có giá trị âm, $E^o_{p.ư} < 0$, phản ứng không có khả năng xảy ra.

Ví dụ 3. Xét xem phản ứng sau có khả năng xảy ra không :

$$Al + 3Ag^+ \rightarrow Al^{3+} + 3Ag$$

Quá trình khử	$3Ag^+ + 3e \rightarrow 3Ag$	$E^o = + 0,80$ V
Quá trình oxi hoá	$Al \rightarrow Al^{3+} + 3e$	$E^o = + 1,66$ V
Cộng lại :	$3Ag^+ + Al \rightarrow 3Ag + Al^{3+}$	$E^o_{p.ư} = 2,46$ V

$E^o_{p.ư} > 0$, phản ứng có khả năng xảy ra.

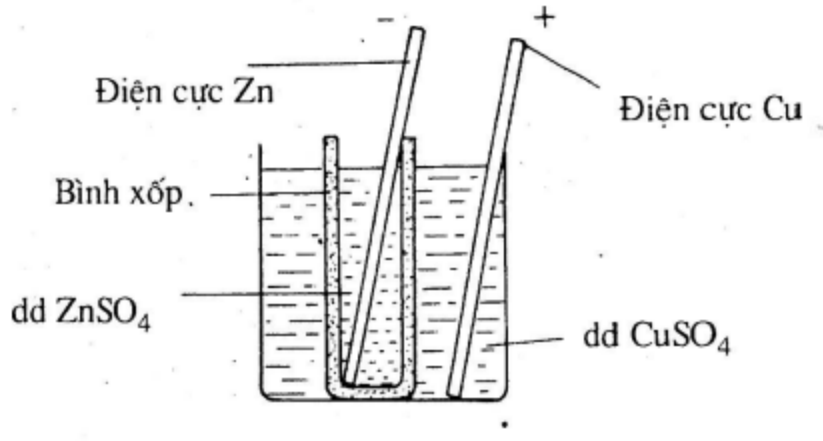
Chú ý :

+ Khi sử dụng E^o để dự đoán khả năng xảy ra phản ứng, cần chú ý rằng *giá trị của E^o chỉ đúng trong điều kiện chuẩn* (nồng độ các chất tham gia phản ứng là 1 mol/l, nhiệt độ là 25°C) và *trong dung dịch nước*. Nếu thay đổi các điều kiện đó, các giá trị của E^o sẽ thay đổi.

+ Trong ví dụ 3, ta thấy khi cân bằng phương trình hoá học của phản ứng oxi hoá - khử không cần phải nhân hệ số với các giá trị của thế điện cực, E^o.

2. Sử dụng thế điện cực để tính sức điện động của một pin

Cách tính sđđ của pin cũng tương tự như cách làm trên (tính thế của phản ứng oxi hoá – khử).



Hình 4. Pin Đanien

Một trong những pin đầu tiên có ý nghĩa thực tiễn là pin Đanien (Daniel, người Anh phát minh năm 1836). Đó là pin Zn – Cu ta đã xét ở phần "Pin". Cách sắp xếp pin tương tự như hình 1. Điều khác nhau là ở chỗ trong pin Đanien, thay cho băng giấy lọc tẩm KNO_3 là một bình xốp để cho các ion có thể di chuyển giữa hai dung dịch.

Khi pin Đanien hoạt động, kẽm tan vào dung dịch thành ion Zn^{2+}, đồng kết tủa trên bề mặt điện cực đồng.

Ở điều kiện chuẩn, sức điện động của pin là :

Quá trình oxi hoá :	$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e$	$E^o = +0,76$ V
Quá trình khử :	$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$	$E^o = +0,34$ V
Cộng lại :	$Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$	$E^o_{p.ư} = 1,10$ V

3. Sử dụng thế điện cực để sắp xếp dãy hoạt động của các kim loại, các phi kim

Đã giải thích trong phần IV : Độ mạnh của chất oxi hoá, chất khử.

§6. PIN THƯƠNG MẠI

Pin và ăcquy là những phương tiện thu năng lượng giải phóng ra từ các phản ứng hoá học một cách thuận lợi và rẻ tiền.

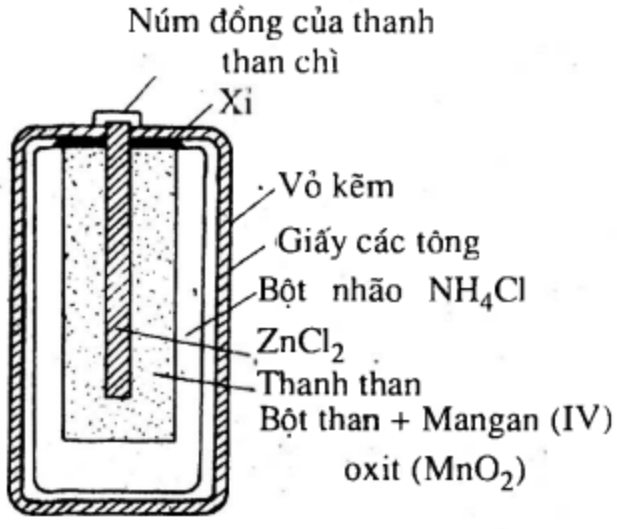
I - PIN

Pin là một nguồn điện trong đó hoá năng biến thành điện năng. Nhà vật lí học người Ý Vonta (Volta) là người đầu tiên phát minh ra pin vào năm 1800. Pin Vonta gồm các điện cực bằng bạc và kẽm, xen vào giữa là một lớp vải tẩm dung dịch muối.

Nhưng mãi đến năm 1886 nhà vật lí học người Pháp Lơclăngsê (Leclanché) mới là người nhận bằng phát minh đầu tiên về pin khô Lơclăngsê. Pin khô được thương mại hoá nhanh chóng.

Ngày nay, pin Lơclăngsê là pin phổ biến nhất, rẻ nhất, dùng thuận tiện nhất để thắp sáng (đèn pin), chạy radio, chuông điện, máy tính, ...

Pin Lơclăngsê (Ví dụ pin "con thỏ")



Hình 5. Pin Lơclăngsê

– Điện cực âm (anot) của pin là kẽm (đồng thời làm vỏ bọc pin).

– Điện cực dương (catot) của pin là một thanh than chì được bao bọc bởi một hỗn hợp mangan (IV) oxit và bột than.

– Chất điện li ở đây là NH_4Cl, $ZnCl_2$ ở dạng bột nhão. Các quá trình xảy ra trong pin như sau :

Điện cực kẽm cung cấp nguồn electron.

Quá trình oxi hoá :

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad E^o = +0{,}76\ V$$

Electron chuyển dịch qua mạch ngoài từ điện cực âm (Zn) đến điện cực dương, tạo ra dòng điện :

Quá trình khử : $2MnO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O \qquad E^o = 1{,}04\ V$

Sức điện động của pin là :

$$Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e \qquad E^o = +0{,}76\ V$$

$$2MnO_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow Mn_2O_3 + H_2O \qquad E^o = +1{,}04\ V$$

Phản ứng trong pin : $Zn + 2MnO_2 + 2H^+ \rightarrow Zn^{2+} + Mn_2O_3 + H_2O$

$$E^o_{p.u} = 1{,}80\ V$$

Theo lí thuyết thì sức điện động của pin Lơclăngsê là 1,80 V nhưng thực tế chỉ đạt được 1,5 V. Có sự chênh lệch đó chủ yếu là do có nhiều phản ứng phụ khác xảy ra chưa biết hết.

Có thể ghép các pin thành bộ có sđđ tới 100 V hay lớn hơn nữa.

Dùng pin được một thời gian thì vỏ bị ăn mòn do kẽm bị biến thành ion Zn^{2+}. Dần dần vỏ kẽm bị hỏng và lớp bột nhão rò rỉ qua lớp bìa cứng ra ngoài.

II- ĂCQUY

Rõ ràng là không thể dùng pin khô để cung cấp điện năng vô thời hạn. Cũng không thể "nạp" để dùng lại được. Loại pin chỉ dùng được một lần là *pin sơ cấp*. Ngược lại *pin thứ cấp* có thể nạp điện và dùng lại được, đó là ăcquy.

Về nguyên tắc, ăcquy là một pin mà các điện cực hoạt động theo hai chiều :

– Khi phóng điện thì hoạt động như một pin.

– Khi nạp điện thì hoạt động như một bình điện phân.

Trong số các ăcquy thì ăcquy chì là thông dụng nhất.

Ăcquy chì

Trong ăcquy chì, cực âm là một tấm chì xốp, cực dương là chì (IV) oxit và chất điện li là dung dịch H_2SO_4.

Khi phóng điện :

– Ở cực âm, Pb cho electron tạo thành ion Pb^{2+} :

$$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$$

– Ở cực dương, PbO_2 nhận electron, kết hợp với các ion H^+ (của chất điện li) và cũng tạo thành ion Pb^{2+} :

$$PbO_2 + 4H^+ + 2e \rightarrow Pb^{2+} + 2H_2O$$

Các ion Pb^{2+} tạo ra trong quá trình phóng điện phản ứng với các ion SO_4^{2-} trong chất điện li tạo thành muối $PbSO_4$ không tan.

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow PbSO_4$$

– Khi nạp điện :

Phải dùng một dòng điện (một chiều) bên ngoài. Các quá trình điện cực xảy ra theo chiều ngược lại với chiều xảy ra khi phóng điện và tạo thành các chất ban đầu.

$$PbSO_4 + 2e \rightarrow Pb + SO_4^{2-}$$

$$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow PbO_2 + 4H^+ + SO_4^{2-} + 2e$$

Phản ứng oxi hoá - khử xảy ra dưới tác dụng của dòng điện (một chiều) như trên được gọi là sự điện phân (ta sẽ học kĩ trong các chương sau).

Sức điện động của ăcquy chì vào khoảng 2 V. Khi ghép nối tiếp ăcquy chì, ta sẽ được một bộ ăcquy có sức điện động tới 10 hay 12 von.

Điều quan trọng cần chú ý là không thể cho ăcquy phóng điện liên tục quá lâu. Nó sẽ tạo thành một lớp $PbSO_4$ quá dày không biến đổi thành Pb và PbO_2 khi nạp điện.

BÀI TẬP

§1. Định nghĩa phản ứng oxi hoá - khử

§2. Số oxi hoá

7.1. a) Thế nào là "sự oxi hoá" ? "sự khử" ?

b) Trong mỗi phản ứng sau đây, nói rõ chất nào bị oxi hoá, chất nào bị khử ?

c) Chất nào là chất oxi hoá ? Chất nào là chất khử ?

d) Viết các nửa phản ứng để biểu diễn quá trình oxi hoá, quá trình khử trong mỗi phản ứng.

1/ $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$

2/ $4Al + 3O_2 \rightarrow 2Al_2O_3$

3/ $Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2$

4/ $Fe + CuSO_4 \rightarrow FeSO_4 + Cu$

5/ $Ca + Cl_2 \rightarrow CaCl_2$

7.2. Sự oxi hoá là gì ? Lấy ví dụ minh hoạ.

7.3. Xác định số oxi hoá của mỗi nguyên tố trong các chất, ion sau :

$MgCl_2$, SO_2, CO, NaOH, $PtCl_3$, SO_4^{2-}, MnO_4^-.

7.4. Xác định số oxi hoá của lưu huỳnh trong các hợp chất sau :

$NaHSO_4$, CS_2, SO_2Cl_2, Na_2S, S_2Cl_2.

7.5. Xác định số hoá của clo trong các hợp chất, ion sau :

HCl, HClO, ClO_3^-, PCl_3, Na_3AlCl_6, $POCl_3$.

7.6. a) Viết công thức các oxit cao nhất của các nguyên tố thuộc chu kì 2 và chu kì 3.

b) Xác định số oxi hoá của các nguyên tố trong các oxit đó.

c) Nhận xét về sự biến đổi số oxi hoá của các nguyên tố trong một chu kì.

7.7. Viết công thức của các hiđrua của các nguyên tố thuộc chu kì 2 và chu kì 3.

7.8. a) Phản ứng nào sau đây là phản ứng oxi hoá - khử ? Vì sao ?

b) Nếu là phản ứng oxi hoá - khử, hãy viết phương trình của các nửa phản ứng và nói rõ quá trình nào là quá trình oxi hoá, quá trình khử. Chất nào là chất oxi hoá ? Chất nào là chất khử ?

1) $CaO + H_2O \rightarrow Ca(OH)_2$

2) $Cl_2 + 2OH^- \rightarrow Cl^- + ClO^- + H_2O$

3) $Cu^{2+} + 2OH^- \rightarrow Cu(OH)_2$

4) $CaCO_3 \rightarrow CaO + CO_2$

5) $2CrO_4^{2-} + 2H^+ \rightarrow Cr_2O_7^{2-} + H_2O$

6) $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

7.9. Các quá trình nào sau đây là quá trình oxi hoá ? Quá trình khử ? Cả quá trình oxi hoá và quá trình khử ? Không có quá trình oxi hoá và quá trình khử ?

a) $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

b) $Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2e$

c) $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e$

d) $Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$

e) $2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$

g) $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + e$

h) $2Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$

i) $NH_3 + H^+ \rightarrow NH_4^+$

7.10. Viết phương trình của các nửa phản ứng biểu diễn các quá trình biến đổi sau :

$$\overset{-2}{S} \rightarrow \overset{0}{S} \rightarrow \overset{+4}{S} \rightarrow \overset{+6}{S}$$

$$\overset{+6}{S} \rightarrow \overset{0}{S} \rightarrow \overset{-2}{S} \rightarrow \overset{+6}{S} \rightarrow \overset{+4}{S}$$

§3. Cân bằng phương trình hoá học của phản ứng oxi hoá - khử

7.11. Cân bằng các phương trình sau theo phương pháp thăng bằng electron :

a) $Zn + H_2SO_4$ (loãng) $\rightarrow ZnSO_4 + H_2$

b) $Zn + H_2SO_4$ (đặc) $\rightarrow ZnSO_4 + S + H_2O$

c) $Cu + H_2SO_4$ (đặc) $\rightarrow CuSO_4 + SO_2 + H_2O$

d) $Cu + HNO_3$ (đặc) $\rightarrow Cu(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$

e) $Zn + HNO_3$ (rất loãng) $\rightarrow Zn(NO_3)_2 + NH_4NO_3 + H_2O$

7.12. Cân bằng các phương trình sau theo phương pháp thăng bằng electron :

a) $HCl + KMnO_4 \rightarrow KCl + MnCl_2 + Cl_2 + H_2O$

b) $HCl + HClO_3 \rightarrow Cl_2 + H_2O$

7.13. Cân bằng các phương trình phản ứng sau theo phương pháp thăng bằng electron :

a) $Al + NaOH + H_2O \rightarrow NaAl(OH)_4 + H_2$

b) $Zn + NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2$

7.14. Cân bằng các phương trình phản ứng sau theo phương pháp thăng bằng electron :

a) $SO_2 + H_2S \rightarrow S + H_2O$

b) $SO_2 + H_2O + Cl_2 \rightarrow H_2SO_4 + HCl$

Có nhận xét gì về vai trò của SO_2 trong hai phản ứng trên ?

7.15. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau :

a) ... $NO_2 + H_2O \rightarrow HNO_2 + HNO_3$

b) ... $NaOCl \rightarrow NaClO_3 + NaCl$

c) ... $Cu^+ \rightarrow Cu^{2+} + Cu$

Có nhận xét gì về ba phản ứng trên ? (Chất nào là chất oxi hoá ? Chất nào là chất khử ?)

7.16. Hoàn thành các phương trình phản ứng sau :

a) $KClO_3 \rightarrow KCl + O_2$

b) $HgO \rightarrow Hg + O_2$

c) $H_2S_2O_3 \rightarrow S + SO_2 + H_2O$

Trong các phản ứng trên, chất nào là chất oxi hoá ? Chất khử ?

7.17. Hoàn thành phương trình phản ứng :

$As_2S_3 + HNO_3 \rightarrow H_3AsO_4 + H_2SO_4 + NO_2 + H_2O$

Trong phản ứng trên, chất nào là chất oxi hoá ? Chất khử ?

7.18. Cân bằng các phương trình phản ứng sau theo phương pháp ion – electron :

$SO_3^{2-} + Cl_2 \rightarrow SO_4^{2-} + Cl^-$

$SO_3^{2-} + H_2S \rightarrow S + H_2O$

Nhận xét về vai trò của ion SO_3^{2-} trong hai phản ứng trên.

7.19. Cân bằng phương trình sau bằng phương pháp thăng bằng electron và phương pháp ion – electron.

$Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+ \rightarrow Cr^{3+} + H_2O + Fe^{3+}$

Nhận xét về kết quả của hai phương pháp.

7.20. Câu hỏi trên đối với các phương trình phản ứng sau :

a) $ClO_3^- + I^+ + H^+ \rightarrow Cl^- + H_2O + I_2$

b) $NO_3^- + H^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + NO + H_2O$

7.21. Hoàn thành các phản ứng sau (viết đầy đủ các chất trong phản ứng và cân bằng) :

a) $Fe_xO_y + H^+ + NO_3^- \rightarrow NO_2 + ...$

b) $Al + H^+ + NO_3^- \rightarrow NO + N_2O + ...$

Với tỉ lệ thể tích $V_{NO} : V_{N_2O} = 3 : 1$

c) $Fe_3O_4 + H^+ + NO_3^- \rightarrow N_xO_y + ...$

7.22. Cho phản ứng :

$CuFeS_2 + Fe_2(SO_4)_3 + O_2 + H_2O \rightarrow CuSO_4 + FeSO_4 + H_2SO_4$

Cân bằng và cho nhận xét về các hệ số tìm được.

§5. Thế oxi hoá - khử

7.23. Cân bằng phương trình các nửa phản ứng sau, nói rõ quá trình nào là quá trình oxi hoá, quá trình khử ?

a) $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe$

b) $C_2O_4H_2 \rightarrow CO_2 + H^+ + e$

c) $MnO_4^- + H^+ + e \rightarrow Mn^{2+} + H_2O$

d) $Cr_2O_7^{2-} + H^+ + e \rightarrow Cr^{3+} + H_2O$

e) $NO_3^- + H^+ + e \rightarrow NO + ...$

7.24. Các phản ứng sau đây có khả năng xảy ra được hay không ?

a) $Cu + Fe^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Fe$

b) $Cu + 2H^+ \rightarrow Cu^{2+} + H_2$

c) $Cu + Hg^{2+} \rightarrow Cu^{2+} + Hg$

d) $Fe + Zn^{2+} \rightarrow Fe^{2+} + Zn$

Chú ý – Ngoài giá trị các thế điện cực đã ghi trong bảng 2 (trang 28), cho biết thêm thế điện cực chuẩn của nửa phản ứng $Hg^{2+} + 2e = Hg$ là $E^o = 0,85$ V.

7.25. Phản ứng nào sau đây có thể xảy ra ? Vì sao ? Nếu có thì cân bằng phương trình phản ứng bằng phương pháp ion – electron.

a) $Fe + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Fe^{2+} + SO_4^{2-} + H_2$

b) $Cu + 2H^+ + SO_4^{2-} \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-} + H_2$

7.26. a) Cho các kim loại : Zn, Fe, Cu, Ag. Các kim loại nào có thể hoà tan trong axit HCl ? Vì sao ?

b) Khi cho một số kim loại trên, chẳng hạn Fe và Cu hoà tan trong axit nitric (HNO_3) thì không thấy có hiđro bay ra mà lại là khí NO_2.

– Giải thích tại sao.

– Cân bằng phương trình phản ứng bằng phương pháp ion – electron.

7.27. Dựa vào bảng thế cực chuẩn, hãy xét xem có phản ứng xảy ra giữa các chất sau đây không ?

a) F_2 và Na

b) F^- và Na^+

c) F_2 và Na^+

d) Cl_2 và Fe^{2+}

e) I_2 và Br^-

7.28. Dưới đây là thế điện cực tiêu chuẩn đối với một số nửa phản ứng :

$Zn^{2+} + 2e \rightarrow Zn$ $\quad E^o = -0,76$ V

$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe$ $\quad E^o = -0,44$ V

$I_2 + 2e \rightarrow 2I^-$ $\quad E^o = +0,54$ V

$Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ $\quad E^o = +0,77$ V

$Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$ $\quad E^o = +1,61$ V

a) Hãy cho biết, chất nào là chất oxi hoá mạnh nhất ?

b) Hãy cho biết, chất nào là chất khử mạnh nhất ?

c) Những chất nào có khả năng oxi hoá ion I^- thành I_2 ?

Trường hợp nào có khả năng thì viết phương trình hoá học và cân bằng.

7.29. Cho các thanh kim loại sau : Al, Zn, Fe, Pb, Cu, Ag, và các dung dịch muối có nồng độ 1 mol/l :

$AlCl_3$, $ZnSO_4$, $FeSO_4$, $Pb(NO_3)_2$, $CuSO_4$, $AgNO_3$.

a) Có thể lắp được những pin nào ?

b) Đối với mỗi pin, hãy nói rõ cực nào là cực âm ? Cực nào là cực dương ? Tính sức điện động của mỗi pin đó.

Chương VIII

ĐIỆN PHÂN

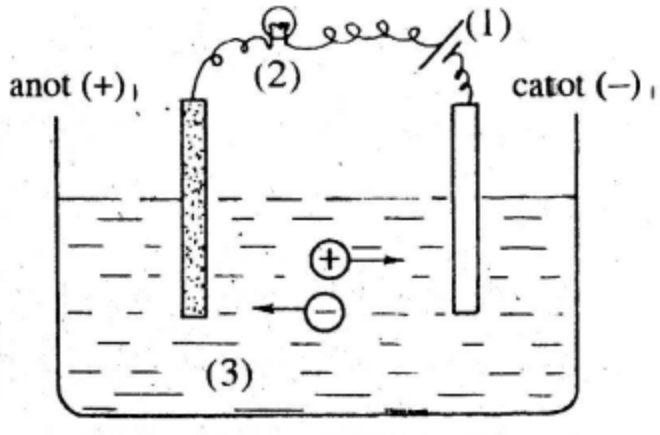
I - ĐỊNH NGHĨA

Điện phân là quá trình oxi hoá - khử xảy ra trên bề mặt các điện cực khi cho dòng điện một chiều đi qua dung dịch chất điện li hoặc chất điện li nóng chảy.

Để hiểu hiện tượng điện phân chúng ta xét ví dụ điện phân nóng chảy NaCl. Khi nóng chảy NaCl phân li thành các ion.

$$NaCl \rightarrow Na^+ + Cl^-$$

Lúc đó các ion chuyển động hỗn loạn. Nhưng nếu ta đặt vào một điện trường (hình 6) nghĩa là nối 2 điện cực với nguồn điện một chiều (1) thì các ion không còn chuyển động tự do nữa mà chuyển động định hướng : cation Na^+ đi về phía catot (cực –) và anion Cl^- hướng về phía anot (cực +) (*chú ý : khác với pin, trong điện phân catot là cực âm còn anot là cực dương*), ở catot xảy ra phản ứng khử ion Na^+ ; còn ở anot xảy ra phản ứng oxi hoá ion Cl^- :



Hình 6. Sơ đồ điện phân NaCl nóng chảy.
1. Nguồn điện một chiều ; 2. Bóng đèn.
3. NaCl nóng chảy.

Ở catot : $Na^+ + 1e \rightarrow Na$ | × 2

Ở anot : $2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$ | × 1

$$2Na^+ + 2Cl^- \xrightarrow[nc]{dp} 2Na + Cl_2 \uparrow \qquad (1)$$

Phản ứng (1) gọi là phản ứng điện phân dạng ion. Khi viết lại phản ứng (1) dưới dạng :

$$2NaCl \xrightarrow[nc]{dp} 2Na + Cl_2 \uparrow \quad (2)$$

ta có phương trình phản ứng điện phân (dạng phân tử).

Nếu ta mắc một bóng đèn ở mạch ngoài (hình 6, vị trí (2)) thì bóng đèn sáng vì có dòng điện đi qua (dòng electron định hướng). Tuy nhiên dòng electron đó chỉ chuyển từ anot sang catot theo mạch ngoài, còn sự dẫn điện giữa 2 điện cực là do các ion Na^+, Cl^-. Vì vậy người ta thường nói : kim loại là chất dẫn điện loại I (nhờ electron tự do), còn ion là chất dẫn điện loại II.

Bây giờ ta hãy so sánh sự giống nhau và khác nhau giữa phản ứng oxi hoá - khử và điện phân.

Giống nhau : Chúng đều là các quá trình oxi hoá - khử nghĩa là cho nhận eletrron, nhưng khác nhau ở chỗ trong phản ứng oxi hoá - khử, sự cho nhận electron xảy ra trực tiếp do sự va chạm của các nguyên tử, phân tử, ion và quá trình đó là tự diễn biến. Ví dụ : khi phân tử Cl_2 gặp Na thì xảy ra phản ứng :

$$2Na + Cl_2 \xrightarrow{2.1\ e} 2NaCl$$

Còn trong phản ứng điện phân thì quá trình cho nhận là gián tiếp (anion nhường electron ở anot, còn cation nhận electron ở catot) và quá trình không tự diễn biến mà phải nhờ nguồn điện bên ngoài. Ở đây, người ta thường nói biến "điện năng" thành "hoá năng", nghĩa là dùng dòng điện để thực hiện phản ứng oxi hoá - khử.

II- CÁC TRƯỜNG HỢP ĐIỆN PHÂN

1. Điện phân nóng chảy

Điện phân nóng chảy được thực hiện ở nhiệt độ cao, ở trạng thái nóng chảy của các chất điện li. Điện phân nóng chảy thường dùng để điện phân một số muối (chủ yếu muối halogenua), oxit và hiđroxit của các kim loại kiềm, Mg, Al, nghĩa là những kim loại không thể điện phân dung dịch để có được các kim loại đó. Chúng ta lấy mỗi trường hợp một ví dụ điển hình.

a) Điện phân muối NaCl nóng chảy (như ở trên).

b) Điện phân Al_2O_3 nóng chảy. Nhớ rằng Al_2O_3 nóng chảy ở nhiệt độ rất cao, trên 2000°C, nên trong sản xuất Al kim loại, người ta phải thêm criolit Na_3AlF_6 để làm giảm nhiệt độ nóng chảy xuống 900°C. Khi nóng chảy :

$$Al_2O_3 \rightarrow 2Al^{3+} + 3O^{2-}$$

Ở catôt : $Al^{3+} + 3e \rightarrow Al$ | × 4

Ở anôt : $2O^{2-} \rightarrow O_2 + 4e$ | × 3

$$2Al_2O_3 \xrightarrow[nc]{đp} 4Al + 3O_2\uparrow$$

Ghi chú : + Al_2O_3 không tan trong nước và do đó không phân li thành ion trong dung dịch.

+ Khi điện phân Al_2O_3 nóng chảy, các điện cực thường dùng là cực than (graphit) do đó anot bị đốt cháy bởi phản ứng :

$$C + O_2 \rightarrow CO_2$$

(một phần nhỏ thành CO hoặc O_2 bay ra)

Do đó, thường xuyên phải bổ sung anot.

c) Điện phân NaOH nóng chảy :

Khi nóng chảy : $NaOH \rightarrow Na^+ + OH^-$

Ở catot : $Na^+ + 1e \rightarrow Na$ | × 4

Ở anot : $4OH^- \rightarrow O_2\uparrow + 2H_2O + 4e$ | × 3

$$4NaOH \xrightarrow[nc]{đp} 4Na + O_2\uparrow + 2H_2O$$

Ghi chú : Có thể một phần nhỏ hơi nước tác dụng với Na, nếu không cô lập hoàn toàn hai khu vực điện cực.

2. Điện phân dung dịch

Vấn đề điện phân dung dịch phức tạp hơn nhiều so với điện phân nóng chảy do sự có mặt của nước. Dựa vào dãy thế điện hoá của các cặp oxi hoá - khử của các ion kim loại, kim loại, các anion của các axit, chúng ta có thể tổng kết thứ tự điện phân của các ion như sau :

Ở catot : Các ion có tính oxi hoá càng cao, tức khả năng thu electron càng lớn càng dễ bị điện phân trước, cụ thể thứ tự điện phân là : Hg^{2+}, Ag^{+}, $Fe^{3+} \rightarrow Fe^{2+}$, Cu^{2+}, H^{+} của axit với nồng độ khá lớn, sau đó là các ion kim loại đứng trước H^{+}, rồi đến các ion Ni^{2+}, Fe^{2+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}. Nếu nồng độ axit nhỏ, hoặc môi trường trung tính thì xảy ra đồng thời cả quá trình khử H^{+} thành H_2 và khử ion kim loại thành kim loại. Các cation của kim loại kiềm, kiềm thổ, Mg^{2+}, Al^{3+} không bị điện phân, ở catot chỉ thoát ra H_2 do H_2O bị điện phân.

Ở anot : Các anion có tính khử càng mạnh, tức khả năng cho electron càng dễ thì bị điện phân trước, cụ thể thứ tự điện phân là : S^{2-}, I^{-}, Br^{-}, Cl^{-}, sau đó tới anion OH^{-} của kiềm hoặc của H_2O, các anion NO_3^{-}, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}, PO_4^{3-} coi như không bị điện phân (đối với học sinh PTTH).

Trường hợp anot làm bằng kim loại, hợp kim thì anot bị tan (xem phần dưới).

Dưới đây là một số trường hợp điển hình.

a) Điện phân dung dịch muối của các axit không chứa oxi (HCl, HBr,...) với các kim loại kiềm, kiềm thổ, Mg, Al.

Ví dụ : Điện phân dung dịch NaCl với điện cực trơ, màng ngăn xốp.

Trong dung dịch :

$$NaCl \rightarrow Na^{+} + Cl^{-}$$

$$H_2O \rightleftarrows H^{+} + OH^{-}$$

Khi điện phân, các cation Na^{+}, H^{+} di chuyển về phía catot, và các anion Cl^{-}, OH^{-} di chuyển về phía anot :

Ở catot : $2H^{+} + 2e \rightarrow H_2\uparrow$

Hoặc $2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^{-}$

Ở anot : $2Cl^{-} \rightarrow Cl_2\uparrow + 2e$

$$2Cl^{-} + 2H_2O \xrightarrow[\text{m.n.x}]{\text{dp}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2OH^{-}$$

Đây là phản ứng điện phân dạng ion : còn dạng phân tử như sau :

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow[\text{m.n.x}]{\text{dp}} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$$

Điện cực trơ là những điện cực chỉ đóng vai trò chất dẫn điện, không tham gia cho nhận electron ở các điện cực khi điện phân. Đó là các điện cực làm bằng cacbon (than, graphit), platin (Pt).

Màng ngăn xốp là một loại màng làm bằng các vật liệu xốp như thuỷ tinh, amiăng,... ; nó có tác dụng không cho phân tử đi qua, nhưng các ion thì lại đi qua được.

Nếu không có màng ngăn xốp thì một phần Cl_2 tác dụng với NaOH (ở vùng catot) tạo thành nước Gia - ven :

$$Cl_2 + 2NaOH \rightarrow NaCl + NaClO + H_2O$$

b) Điện phân dung dịch muối của axit không chứa oxi với các kim loại thoát ra ở điện cực khi điện phân (trừ các kim loại kiềm, kiềm thổ, Mg, Al).

Ví dụ : Điện phân dung dịch $CuCl_2$.

Trong dung dịch : $CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Ở catot : $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu\downarrow$

Ở anot : $2Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + 2e$

$$Cu^{2+} + 2Cl^- \xrightarrow{\text{dp}} Cu\downarrow + Cl_2\uparrow \quad (1)$$

Hoặc $$CuCl_2 \xrightarrow{\text{dp}} Cu\downarrow + Cl_2\uparrow \quad (2)$$

c) Điện phân dung dịch muối của các axit chứa oxi (H_2SO_4, HNO_3,...).

Ví dụ : Điện phân dung dịch $CuSO_4$.

Trong dung dịch : $CuSO_4 \rightarrow Cu^{2+} + SO_4^{2-}$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Ở catot : $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ | ×2

Ở anot : $4OH^- \rightarrow O_2 + 2H_2O + 4e$ |

Hoặc : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ | × 1

$$2Cu^{2+} + 2H_2O \xrightarrow{dp} 2Cu\downarrow + O_2\uparrow + 4H^+$$

Hoặc $2CuSO_4 + 2H_2O \xrightarrow{dp} 2Cu\downarrow + O_2\uparrow + 2H_2SO_4$

d) Các trường hợp khác

Căn cứ vào 3 trường hợp trên, ta dễ dàng suy luận để viết phương trình điện phân với một dung dịch bất kì.

Ví dụ : Điện phân dung dịch Na_2SO_4

Trong dung dịch : $Na_2SO_4 \rightarrow 2Na^+ + SO_4^{2-}$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Ở catot : $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$ | × 2

Ở anot : $2H_2O \rightarrow O_2 + 4H^+ + 4e$ | × 1

$$2H_2O \xrightarrow[(Na_2SO_4)]{dp} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Vì H_2O nguyên chất thực tế không dẫn điện, nên phải có mặt chất điện li (Na_2SO_4).

☐ *Điện phân các hợp chất hữu cơ.*

Đối với các hợp chất hữu cơ, cơ chế điện phân phức tạp hơn nhiều so với hợp chất vô cơ. Về nguyên tắc quá trình điện phân cũng là quá trình oxi hoá - khử (cho – nhận electron) xảy ra ở các điện cực, nghĩa là có thể sử dụng sự oxi hoá hay sự khử ở các điện cực. Sau đây là vài ví dụ điển hình.

1. Phương pháp Côn bê (Kolbe)

Điện phân dung dịch muối kim loại kiềm của các axit hữu cơ (axit cacboxylic), ví dụ điện phân dung dịch natri axetat :

Trong dung dịch : $CH_3COONa \rightarrow Na^+ + CH_3COO^-$

$$H_2O \rightleftharpoons H^+ + OH^-$$

Ở catot : $2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$

Ở anot: $2CH_3{-}COO^- \rightarrow C_2H_6\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2e$

$$2CH_3COO^- + 2H_2O \rightarrow H_2\uparrow + C_2H_6\uparrow + 2CO_2\uparrow + 2OH^-$$

Cơ chế ở anot :

$$CH_3{-}COO^- \rightarrow CH_3^\bullet + CO_2\uparrow + 1e$$

sau đó 2 gốc tự do $CH_3^\bullet$ kết hợp tạo thành phân tử etan

$$CH_3^\bullet + CH_3^\bullet \rightarrow (C_2H_6).$$

2. Khử các hợp chất nitro bằng hiđro mới sinh ở catot

$$R{-}NO_2 + \underline{6H} \rightarrow R{-}NH_2 + 2H_2O$$

(Cơ chế rất phức tạp : qua nhiều sản phẩm trung gian).

3. Điện phân hỗn hợp

Giả sử tiến hành điện phân dung dịch chứa hỗn hợp các chất sau : KBr, $MgSO_4$, $CuCl_2$, $FeCl_3$, HCl.

Trong dung dịch : $KBr \rightarrow K^+ + Br^-$

$$MgSO_4 \rightarrow Mg^{2+} + SO_4^{2-}$$

$$CuCl_2 \rightarrow Cu^{2+} + 2Cl^-$$

$$FeCl_3 \rightarrow Fe^{3+} + 3Cl^-$$

$$HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$$

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$$

Các phản ứng xảy ra lần lượt ở các điện cực như sau :

Ở catot : $Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$

$$Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu\downarrow$$

$$Fe^{2+} + 2e \rightarrow Fe\downarrow$$

$$2H_2O + 2e \rightarrow H_2\uparrow + 2OH^-$$

ở anot : $2Br^- \rightarrow Br_2\uparrow + 2e$

$2Cl^- \rightarrow Cl_2 + 2e$

$2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e.$

4. Điện phân với anot tan

Điện phân dung dịch $NiSO_4$ với anot làm bằng Ni.

Lúc đó ở catot : $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$. Còn ở anot không xảy ra quá trình oxi hoá H_2O hoặc ion SO_4^{2-}, mà xảy ra sự oxi hoá Ni thành Ni^{2+} tan vào dung dịch.

Trong dung dịch : $NiSO_4 \rightarrow Ni^{2+} + SO_4^{2-}$

$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^-$

Ở catot : $Ni^{2+} + 2e \rightarrow Ni$

Ở anot : $Ni \rightarrow Ni^{2+} + 2e$

Kết quả là trong dung dịch nồng độ Ni^{2+} không bị biến đổi.

III- ĐỊNH LUẬT FARADAY

Có thể phát biểu định luật như sau : "Lượng chất thoát ra ở điện cực tỉ lệ thuận với khối lượng nguyên tử hoặc phân tử của chất thoát ra ở điện cực, với cường độ dòng điện, thời gian điện phân và tỉ lệ nghịch với số electron tham gia phản ứng điện cực (trong trường hợp ion kim loại bị khử thành kim loại thì số đó bằng hoá trị kim loại)".

Định luật Faraday được mô tả dưới dạng công thức sau :

$$m = \frac{AIt}{nF} \qquad (1)$$

Trong đó :
- m là lượng chất thoát ra ở điện cực, tính theo gam.
- A là khối lượng mol nguyên tử (đối với kim loại hoặc khối lượng mol phân tử (đối với các chất khác)).
- I là cường độ dòng điện, tính theo ampe.

– t là thời gian, tính theo giây (s).

– F là số Faraday 96500 Culông

– n là số electron tham gia phản ứng điện cực.

Ví dụ đối với trường hợp : $Cu^{2+} + 2e \rightarrow Cu$ thì n = 2 ; A = 64.

còn trường hợp : $2H_2O \rightarrow O_2\uparrow + 4H^+ + 4e$ thì n = 4 và A = 32.

và trường hợp : $Fe^{3+} + 1e \rightarrow Fe^{2+}$ thì n = 1 và A = 56.

Ghi chú : a) Tích số Q = It gọi là điện lượng, trong đó I tính theo ampe, t tính theo giây và Q tính theo Culông.

b) Hằng số Faraday chính xác là 96487 $C.mol^{-1}$.

Nếu t tính theo giờ thì F lấy giá trị là :

$$\frac{96500}{3600} = 26,80.$$

c) Công thức (1) có thể viết dưới dạng

$$m = kIt$$

Trong đó $k = \frac{A}{nF}$ được gọi là đương lượng điện hoá.

d) Công thức (1) cũng có thể viết dưới dạng khác :

$$n_A = \frac{m}{A} = \frac{It}{nF} \qquad (1')$$

Trong đó n_A là số mol chất thoát ra ở điện cực.

IV- HIỆU SUẤT ĐIỆN PHÂN HOẶC HIỆU SUẤT DÒNG

Trong quá trình điện phân, không phải tất cả electron đều tham gia quá trình khử ở catot và oxi hoá ở anot đối với chất chính, nó còn tham gia các quá trình phụ khác (ví dụ điện phân các tạp chất có mặt, điện phân thành sản phẩm phụ khác, ...) do đó lượng chất thực tế thoát ở điện cực (I_{tt}) nhỏ hơn lượng tính theo định luật Faraday, theo công thức (1), (1')(I_{tt}, lượng lí thuyết),... Hiệu suất điện phân được tính theo công thức :

$$h\% = \frac{I_{tt} \cdot 100}{I_{lt}}\%$$

Hiệu suất điện phân phụ thuộc vào nhiều yếu tố : Bản chất phản ứng điện phân, môi trường (pH), mật độ dòng (xem dưới), ...

V- MẬT ĐỘ DÒNG (d)

Mật độ dòng là cường độ dòng trên một đơn vị diện tích điện cực :

$$d = \frac{I}{S} \qquad (2)$$

Trong đó : – I có thể tính theo ampe, miliampe.

– S có thể tính theo m^2, dm^2, cm^2, mm^2.

Mật độ dòng có ý nghĩa rất lớn trong thực tế, nó ảnh hưởng tới hiệu suất điện phân, tới màu sắc của kim loại thoát ra ở điện cực và đặc biệt trong mạ điện, nó ảnh hưởng tới độ bám dính của kim loại lên bề mặt vật mạ.

VI- ỨNG DỤNG ĐIỆN PHÂN

Điện phân có ứng dụng rất to lớn trong nhiều lĩnh vực công nghiệp như luyện kim (điều chế và tinh luyện các kim loại kiềm, kiềm thổ, Mg, Al, cũng như Cu, Ag, Au, ...) ; trong tổng hợp các hợp chất vô cơ cũng như hữu cơ (H_2, O_2, Cl_2, NaOH, anilin $C_6H_5NH_2$, ...) ; mạ điện (mạ Cu, Ni, Cr, Ag, Au, ...)..

BÀI TẬP

8.1. So sánh sự giống nhau và khác nhau giữa các quá trình oxi hoá - khử trong điện phân và trong phản ứng oxi hoá - khử.

8.2. Hãy giải thích tại sao lượng chất thoát ra ở điện cực khi điện phân tỉ lệ thuận với KLNT (hoặc KLPT), với cường độ dòng điện, thời gian điện phân mà lại tỉ lệ nghịch với số electron tham gia phản ứng điện cực (n).

8.3. Mắc nối tiếp 3 bình điện phân : Bình 1 đựng dung dịch $CuCl_2$; bình 2 đựng dung dịch KCl (có màng ngăn xốp) ; bình 3 đựng dung dịch $AgNO_3$. Hỏi khi ở catot bình 1 thoát ra 1,6 gam kim loại, thì ở các điện cực còn lại thoát ra những chất gì ? bao nhiêu gam (đối với chất rắn) và bao nhiêu lít (đktc, đối với chất khí) ?

Ghi chú : Không dùng định luật Faraday.

8.4. a) Viết các phương trình điện phân nóng chảy các chất sau : MCl_n, M_xO_y, $M(OH)_x$, trong đó M là kim loại.

b) Viết các phương trình điện phân các dung dịch sau : $CuSO_4$, $BaCl_2$ (có và không có màng ngăn xốp), NaOH, HCl, Na_2SO_4.

8.5. Tiến hành điện phân (với điện cực trơ, màng ngăn xốp) dung dịch chứa a mol NaCl, b mol $Cu(NO_3)_2$ đối với 3 trường hợp $a = 2b$; $a > 2b$ và $a < 2b$. Viết các phương trình điện phân xảy ra cho tới khi H_2O bắt đầu bị điện phân cả ở 2 điện cực.

8.6. Mắc nối tiếp 3 bình điện phân sau đây :

Bình 1 : 100 ml dung dịch $CuCl_2$ 0,1 M

Bình 2 : 100 ml dung dịch $FeCl_3$ 0,1 M

Bình 3 : 100 ml dung dịch Ag_2SO_4 0,02 M.

Giả sử cho dòng điện một chiều không đổi đi qua I = 1,34 A. Tính khối lượng kim loại thoát ra ở các catot sau 6 phút ; 12 phút ; 18 phút và 24 phút. Hỏi sau thời gian bao lâu (kể từ bắt đầu điện phân) khối lượng kim loại ở các catot không đổi, tại sao ?

8.7. Tiến hành mạ huân chương bạc có tiết diện 8 cm^2 với dung dịch điện phân là $AgNO_3$, anot làm bằng Ag, mật độ dòng 1 A/dm^2, thời gian điện phân 16 phút 5 giây, hiệu suất điện phân 80%. Tính bề dày của lớp mạ (theo micromet. μ), biết khối lượng riêng của Ag là 10,5 g/cm^3.

8.8. Tiến hành điện phân một muối clorua kim loại nóng chảy. Người ta nhận thấy sau khi ở catot thoát ra 7,8 g kim loại thì ở anot thoát ra 2, 24 lít khí (đktc). Hỏi đó là muối clorua kim loại gì ?

8.9. Tiến hành điện phân 500 ml dung dịch NaCl 0,6M (D = 1,1 g/ml) với điện cực trơ, màng ngăn xốp. Sau khi ở catot thoát ra 5,6 lít khí (đktc) thì ngừng điện phân. Tính nồng độ % của chất tan trong dung dịch sau điện phân, giả sử nước bị bay hơi không đáng kể.

8.10. Có 200 ml dung dịch $Cu(NO_3)_2$ và $AgNO_3$. Để điện phân hết các ion kim loại trong dung dịch cần dùng dòng điện cường độ 0,402 A ; thời gian 4 giờ. Giả thiết hiệu suất điện phân 100%. Tính nồng độ mol của các muối nitrat trong dung dịch ban đầu, biết rằng khối lượng các kim loại thoát ra ở catot là 3,44 gam.

8.11. Có thể dùng phương pháp điện phân để kiểm tra số Avogađrô không ? Nếu được, hãy trình bày nguyên tắc xác định số đó.

Chương IX

NHÓM HALOGEN

§1. ĐẠI CƯƠNG VỀ CÁC NGUYÊN TỐ PHI KIM

I- VỊ TRÍ CỦA CÁC NGUYÊN TỐ PHI KIM TRONG BẢNG TUẦN HOÀN CÁC NGUYÊN TỐ HOÁ HỌC

Như chúng ta đã biết, dựa theo tính chất của các nguyên tố, người ta chia chúng thành hai nhóm : kim loại và phi kim. Số nguyên tố phi kim không nhiều (22 trong tổng số 117 nguyên tố đã biết) chúng nằm ở góc phải của bảng tuần hoàn (bảng 3)

Bảng 3. Sự phân bố của các nguyên tố phi kim

Chu kì / Nhóm	I_A	II_A		III_A	IV_A	V_A	VI_A	VII_A	$VIII_A$
1									He
2				B	C	N	O	F	Ne
3					Si	P	S	Cl	Ar
4						As	Se	Br	Kr
5			Các nguyên tố kim loại				Te	I	Xe
6								At	Rn
7									

Đặc điểm về cấu tạo nguyên tử của phi kim là lớp electron ngoài cùng (trừ hiđro) đều là electron p nên các phi kim thuộc nhóm các nguyên tố p (nhớ rằng nguyên tố p còn có một số loại như Al, Ga, Ge, In, Sn, Sb, Tl (tali), Pb, B, Po (poloni)).

Độ âm điện của các phi kim khá lớn (≥ 2) do đó các phi kim có khả năng nhận một số electron để có cấu hình electron bền vững của khí hiếm và trở thành ion âm (dĩ nhiên trừ các khí hiếm), ví dụ H^- trong NaH, Cl^- trong HCl, S^{2-} trong H_2S, ...

II- MỘT VÀI TÍNH CHẤT CHUNG CỦA PHI KIM

1. Ở điều kiện thường ; một số phi kim là chất khí (khí hiếm, H_2, O_2, F_2, Cl_2, N_2), chất lỏng (Br_2) hoặc rắn (các phi còn lại B, C, Si, P, S, As, Se, Te, At), trong khi đó tất cả các kim loại đều là chất rắn (trừ Hg).

2. Các phân tử khí hiếm chỉ gồm 1 nguyên tử (do lớp electron ngoài cùng đã đủ 8 electron ; không có electron độc thân), còn các phi kim khác gồm 2 nguyên tử H_2, N_2, O_2, F_2. Cl_2, Br_2, I_2 ; hoặc nhiều nguyên tử như P_4, S_8, C (rất nhiều nguyên tử). Điểm đặc biệt là phi kim có nhiều dạng thù hình như O_2 và O_3 (ozon), photpho trắng, đỏ và đen ; kim cương, graphit, ...

3. Các phi kim không có ánh kim, khó dát mỏng, kéo dài, không dẫn nhiệt, không dẫn điện hoặc dẫn điện rất kém ; một vài phi kim có đặc tính bán dẫn như Si, P đen.

4. Các phân tử phi kim có bản chất liên kết cộng hoá trị do đó thực tế không tan trong nước, trừ những phi kim có tác dụng với nước như F_2, Cl_2, Br_2 (xem dưới) ; một số tan tốt trong các dung môi hữu cơ, ví dụ : brom, iot tan tốt trong benzen, ancol etylic,..., lưu huỳnh tan tốt trong cacbon đisunfua CS_2, ...

5. Tính chất hoá học đặc trưng của các phi kim là tính oxi hoá do chúng có độ âm điện lớn.

a) Phi kim tác dụng với các kim loại tạo thành oxit hoặc muối có bản chất liên kết ion.

Ví dụ : $2Li + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Li_2O$

$Cu + Cl_2 \rightarrow CuCl_2$

$Na + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow NaH$ (natri hiđrua)

b) Các phi kim tác dụng với nhau tạo thành nhiều loại hợp chất khác nhau có bản chất liên kết cộng hoá trị có cực (cực âm về phía phi kim nào có độ âm điện lớn hơn).

Ví dụ :

$$\left.\begin{array}{l} C + O_2 \rightarrow CO_2 \\ P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5 \end{array}\right\} \text{oxit axit}$$

$$\left.\begin{array}{l} H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl \\ H_2 + S \rightarrow H_2S \end{array}\right\} \text{axit}$$

$$3H_2 + N_2 \rightarrow 2NH_3 \} \text{ bazơ}$$

$$2H_2 + C \rightarrow CH_4 \} \text{ hiđrocacbon}$$

III- HIĐRO (HIĐROGENIUM)

1. Cấu tạo nguyên tử và trạng thái tự nhiên

Hiđro là nguyên tố nhẹ nhất (KLNT 1,0078 đv.C). Hiđro là nguyên tố rất phổ biến trong tự nhiên, có trong thành phần của nước, khí tự nhiên, dầu mỏ, trong cơ thể động thực vật, ... Hàm lượng hiđro khoảng 1% khối lượng vỏ Trái Đất ; 10,72% khối lượng nước biển, khoảng nửa khối lượng Mặt Trời và một số hành tinh.

Cấu hình electron của hiđro là $1s^1$ hay $\boxed{\uparrow}$.

Hiđro có 3 loại đồng vị : ${}^1_1H$ (H, proti) ; ${}^2_1H$ (D, đơteri) và ${}^3_1H$ (T, trití, là đồng vị phóng xạ). Hiđro có số oxi hoá +1 và −1.

2. Tính chất vật lí

Hiđro là khí nhẹ nhất (khối lượng riêng 0,0899 g/lít ở đktc), nhẹ hơn không khí 14,4 lần. Hiđro là khí không màu, không mùi, không vị, hầu như không tan

trong nước và các dung môi thông thường. Hiđro bị hấp thụ mạnh bởi các kim loại xốp như Ni, Pd, Pt. Nó nóng chảy ở –259°C và sôi ở –252,6°C.

3. Tính chất hoá học

Tính chất hoá học đặc trưng của H_2 là tính khử.

a) Phản ứng cháy : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{t^o} H_2O$

b) Tác dụng với halogen, lưu huỳnh,... :

$$H_2 + Cl_2 \xrightarrow{h\nu} 2HCl$$

$$H_2 + S \rightarrow H_2S$$

c) Khử một số oxit kim loại :

Ví dụ : $Fe_2O_3 + 3H_2 \xrightarrow{t^o} 2Fe + 3H_2O$

d) Tác dụng với các kim loại hoạt động tạo thành hiđrua :

Ví dụ : $Na + \frac{1}{2}H_2 \rightarrow NaH$

Trong phản ứng này H_2 đóng vai trò chất oxi hoá. Ngoài ra hiđro còn tham gia phản ứng cộng hợp, phản ứng khử với nhiều hợp chất hữu cơ.

Đặc biệt hiđro mới sinh (H) rất hoạt động, nó khử được $FeCl_3$ thành $FeCl_2$ chẳng hạn :

$$FeCl_3 + H \rightarrow FeCl_2 + HCl$$

4. Điều chế

Trong công nghiệp :

a) Điện phân nước (khi có mặt chất điện li như H_2SO_4, Na_2SO_4, ...).

$$2H_2O \xrightarrow[(Na_2SO_4)]{đp} 2H_2\uparrow + O_2\uparrow$$

b) Cho cacbon hoặc cacbon oxit tác dụng với hơi H_2O ở nhiệt độ cao :

$$C + H_2O \xrightarrow{t^o} CO + H_2$$

Hoặc $$CO + H_2O \xrightarrow{t^o} CO_2 + H_2$$

c) Đi từ metan :

$$CH_4 \xrightarrow{t^o} C + 2H_2$$

$$CH_4 + H_2O \xrightarrow{t^o} CO + 3H_2$$

Trong phòng thí nghiệm : Có thể điều chế H_2 nhờ điện phân nước hoặc cho axit clohiđric hoặc xút tác dụng với Zn :

$$Zn + 2HCl \rightarrow ZnCl_2 + H_2\uparrow$$

$$Zn + 2NaOH \rightarrow Na_2ZnO_2 + H_2\uparrow$$

5. Ứng dụng

Hiđro được dùng để khử một số oxit kim loại ; nó chủ yếu được dùng để tổng hợp HCl, NH_3, ancol metylic CH_3OH, một số hợp chất hữu cơ, hiđro hoá chất béo lỏng thành chất béo rắn ; hiện nay người ta đang nghiên cứu sử dụng hiđro làm nhiên liệu. Các đồng vị của hiđro có giá trị lớn trong lĩnh vực năng lượng nguyên tử.

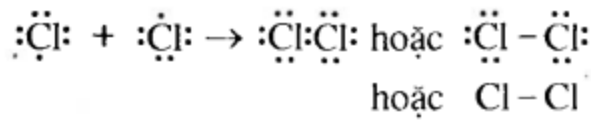
§2. NHÓM HALOGEN

I- MỘT VÀI ĐẶC ĐIỂM CỦA NHÓM VIIA

Nhóm halogen gồm các nguyên tố thuộc nhóm VIIA : flo (F), clo (Cl), brom (Br), iot (I) và atatin (At) (atatin không gặp trong tự nhiên, nó được tạo thành trong các phản ứng hạt nhân nên chúng ta không xét ở đây). Cấu hình electron lớp ngoài cùng của các halogen là ns^2np^5 hoặc

Do có 1 electron độc thân nên ở trạng thái tự do, 2 nguyên tử halogen hoá hợp (theo liên kết cộng hoá trị) thành phân tử.

Ví dụ :



Dựa theo cấu hình electron của flo $1s^2 2s^2 2p^5$ và do flo có độ âm điện lớn nhất nên trong tất cả các hợp chất flo chỉ có số oxi hoá –1, trong khi các halogen khác ngoài số oxi hoá –1, còn có các số oxi hoá +1, +3, +5, +7 ; trạng thái oxi hoá +4 không bền, còn +2 chưa tìm thấy.

Độ âm điện giảm từ F (4,0) đến Cl (3,0), Br (2,8) và I (2,5). Bán kính nguyên tử tăng dần và tính phi kim giảm gần từ flo đến iot. Do năng lượng liên kết của phân tử X_2 không lớn lắm (từ 159 đến 242 kJ/mol) so với N_2 (941 kJ/mol), nên các phân tử X_2 dễ bị tách thành 2 nguyên tử và các nguyên tử này rất hoạt động vì chúng dễ thu thêm 1 electron.

III- TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Trong nhóm halogen, tính chất vật lí biến đổi có quy luật từ flo đến iot (xem bảng 4).

Các khí F_2, Cl_2 và hơi Br_2, cũng như nước brom đều rất độc, iot tinh thể dễ bị thăng hoa khi đun nóng. Phản ứng giữa iot và hồ tinh bột rất đặc trưng, tạo thành hợp chất màu xanh chàm. Vì không có chất nào cho phản ứng này nên nó được dùng để nhận biết iot cũng như tinh bột.

Các hagogen khi tan vào nước có những đặc điểm khác nhau (xem phần tính chất hoá học). Các halogen tan tốt trong một số dung môi hữu cơ như benzen, ancol, ...

Bảng 4. Một số tính chất của các nguyên tố nhóm VIIA

Nguyên tố	Số hiệu nguyên tử	Trạng thái tập hợp (20^oC)	Màu	Nhiệt độ nóng chảy (^oC)	Nhiệt độ sôi (^oC)	Cấu hình electron lớp ngoài cùng	Bán kính nguyên tử (Å)	Bán kính ion X^- (Å)	Năng lượng ion hoá (eV)	Ái lực electron (eV)	Độ âm điện
F	9	khí	lục nhạt	−219,6	−188,1	$2s^2 2p^5$	0,64	1,33	17,42	3,45	4,0
Cl	17	khí	vàng lục	−101,0	−34,1	$3s^2 3p^5$	0,99	1,81	12,97	3,61	3,0
Br	35	lỏng	nâu đỏ	−7,3	+59,2	$4s^2 4p^5$	1,14	1,96	11,84	3,37	2,8
I	53	tinh thể	tím	113,6	185,5	$5s^2 5p^5$	1,33	2,20	10,45	3,08	2,5

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Có thể nhận xét chung là tính hoạt động hoá học, tính oxi hoá giảm từ flo đến iot. Flo tác dụng với tất cả các nguyên tố kể cả nitơ, oxi và khí hiếm nặng tạo thành các hợp chất như NF_3, OF_2, XeF_6, ... Sau đó đến clo tác dụng với nhiều nguyên tố, brom cũng tương tự clo, nhưng tốc độ phản ứng chậm hơn, còn iot phản ứng với số ít chất.

1. Tác dụng với nước

$$F_2 + H_2O \xrightarrow[\text{ở } -50^oC]{} HF + HFO$$

$$2F_2 + 2H_2O \xrightarrow[\text{ở } t^o\text{thường}]{} 4HF + O_2\uparrow$$

(do HFO bị phân huỷ thành HF và O_2)

Clo, brom tác dụng tương tự nhau :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows HCl + HClO$$

hoặc $$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO$$

Iot thực tế không tan trong nước, nhưng tan trong các dung dịch iotua kim loại kiềm :

$$KI + I_2 \rightarrow KI_3$$

hoặc $I^- + I_2 \rightarrow I_3^-$

2. Tác dụng với hiđro

Các halogen đều tác dụng với H_2 nhưng mức độ rất khác nhau :

a) Phản ứng của flo xảy ra trong bóng tối và ở nhiệt độ thường :

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}F_2 \rightarrow HF \qquad \Delta H_{298K} = -270{,}7 \text{ kJ/mol}$$

b) Phản ứng của clo xảy ra khi có chiếu sáng :

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Cl_2 \xrightarrow{\text{ás}} HCl \quad \Delta H_{298K} = -92{,}32 \text{ kJ/mol}$$

c) Phản ứng của brom cần phải đun nóng :

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}Br_2 \xrightarrow{t^o} HBr \quad \Delta H_{298K} = -35{,}95 \text{ kJ/mol}$$

d) Phản ứng của iot xảy ra ở nhiệt độ cao và thuận nghịch :

$$\frac{1}{2}H_2 + \frac{1}{2}I_2 \overset{t^o}{\rightleftharpoons} HI \qquad \Delta H_{298K} = 25{,}9 \text{ kJ/mol}$$

Axit HF là một axit yếu, trong khi đó HCl, HBr, HI là các axit mạnh. Điểm đặc biệt là HF ăn mòn các đồ vật bằng thuỷ tinh, sành sứ do phản ứng :

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4\uparrow + 2H_2O$$

3. Tương tác giữa các halogen

Các halogen không những tương tác với nhiều nguyên tố khác, chúng có thể tương tác với nhau tạo thành các hợp chất giữa các halogen với bản chất liên kết cộng hoá trị kiểu ClF, BrCl, ICl...

4. Phản ứng thế halogen

Halogen mạnh hơn có thể đẩy được halogen yếu hơn ra khỏi muối của chúng theo thứ tự F > Cl > Br > I.

$F_2 + 2NaCl \rightarrow 2NaF + Cl_2$ (trạng thái nóng chảy)

$Cl_2 + 2KBr \rightarrow 2KCl + Br_2$ (dung dịch)

hoặc $Cl_2 + 2Br^- \rightarrow 2Cl^- + Br_2$

$Br_2 + 2KI \rightarrow 2KBr + I_2$ (dung dịch)

hoặc $Br_2 + 2I^- \rightarrow 2Br^- + I_2$

IV - TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN VÀ ỨNG DỤNG CỦA FLO, BROM, IOT

Do có tính hoạt động hoá học lớn, nên các halogen chỉ tồn tại trong tự nhiên dưới dạng các hợp chất. Flo thường gặp trong các quặng *florit* CaF_2 (chất này dùng làm chất dễ nóng chảy khi luyện gang), *criolit* $Na_3[AlF_6]$ và *floapatit* $Ca_5F(PO_4)_3$. Clo phổ biến hơn cả, clo chiếm $4,5.10^{-2}\%$ vỏ Trái Đất, hàm lượng trung bình trong nước biển là 20 g/lít dưới dạng NaCl ; các dạng quặng khác trong vỏ Trái Đất là *xinvin* KCl, *xinvinit* KCl.NaCl, *cacnalit* $KCl.MgCl_2.6H_2O$ và một vài quặng khác. Brom và iot ít phổ biến hơn, chúng tồn tại dưới dạng các muối bromua, iotua trong nước biển và nước ngầm ; đặc biệt một số loài rong biển rất giàu iot và là nguồn nguyên liệu để khai thác. Sự tồn tại của iot ở dạng KIO_3 (kali iođat), KIO_4 (kali peiođat) là trường hợp hiếm có (ở Chi Lê).

Flo nguyên tố (F_2) được dùng làm chất oxi hoá các nhiên liệu lỏng tên lửa, trong kĩ nghệ nguyên tử (điều chế UF_4, UF_6) ; một lượng lớn flo dùng để điều chế chất dẻo *teflon* $-(CF_2-CF_2)_n-$ (politetrafloetilen), các *freon*, chất làm lạnh như CCl_3F, CCl_2F_2, $CBrF_3$, ... (dùng trong tủ lạnh và các dàn máy lạnh ; các chất này đang được thay thế dần vì gây ô nhiễm môi trường và phá huỷ tầng ozon trong khí quyển).

Brom chủ yếu được dùng để điều chế một số dẫn xuất brom như etyl bromua (C_2H_5Br), đibrometan ($C_2H_4Br_2$), ..., được dùng làm dược phẩm, một lượng lớn brom dùng để điều chế bạc bromua (AgBr) là chất nhạy cảm ánh sáng ($AgBr \xrightarrow{as} Ag(đen) + Br_2$), được dùng để tráng lên phim, ảnh.

Iot và các hợp chất của nó được sử dụng trong y tế (làm thuốc sát trùng, chống bệnh bướu cổ) ; một lượng nhỏ được dùng để sản xuất bạc iotua (AgI cũng là chất rất nhạy cảm ánh sáng).

V- ĐIỀU CHẾ FLO, BROM, IOT

1. Flo : Phương pháp duy nhất là điện phân nóng chảy KF hoặc hỗn hợp KF + 2HF dễ nóng chảy (ở 70°C) trong các bình điện phân bằng thép niken đồng thời làm catot, còn anot là than chì ; catot và anot được ngăn cách bởi một màng xốp để đề phòng phản ứng nổ giữa H_2 và F_2.

2. Brom, iot : Nguồn chủ yếu của brom, iot lấy từ nước ngầm và nước biển. Trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm người ta điều chế Br_2, I_2 nhờ phản ứng oxi hoá Br^-, I^- bằng Cl_2.

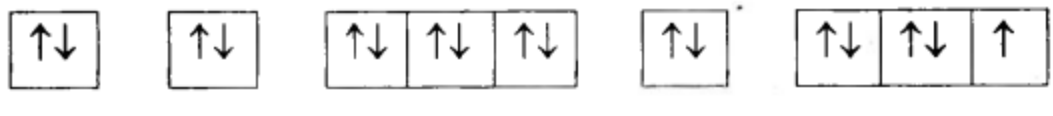
§3. CLO

I - CẤU TẠO NGUYÊN TỬ

Nguyên tố clo có kí hiệu là Cl, số hiệu nguyên tử là 17, thuộc nhóm VIIA, chu kì 3 của bảng tuần hoàn. Trong tự nhiên, clo là hỗn hợp các đồng vị bền $^{35}_{17}Cl$ (75,53%) và $^{37}_{17}Cl$ (24,47%) ; ngoài ra clo còn nhiều đồng vị phóng xạ như ^{34}Cl, ^{36}Cl và ^{38}Cl.

Cấu hình electron của clo là :

$1s^2$ $2s^2$ $2p^6$ $3s^2$ $3p^5$

hoặc 

Ta thấy clo có thể thu thêm electron để trở thành ion Cl^- ; mặt khác nguyên tử clo còn có thể ghép chung 1 electron với 1 nguyên tử clo khác để tạo thành phân tử Cl_2 với công thức electron là :

$$:\ddot{Cl}:\ddot{Cl}: \text{ hoặc } :\ddot{Cl}-\ddot{Cl}:$$

và công thức cấu tạo là : Cl –Cl.

hoặc với hiđro, cacbon, ...

Mặt khác, clo có thể sử dụng 1, 2 hoặc 3 cặp electron ở lớp 3s, 3p để tạo thành các liên kết cho nhận với oxi, với các ion kim loại.

Vì độ âm điện của clo (3,0) nhỏ hơn độ âm điện của flo (4,0), oxi (3,5), nitơ (3,07), nên trong các hợp chất của clo với các nguyên tố này, clo có số oxi hoá dương, còn trong tất cả hợp chất với các nguyên tố khác clo có số oxi hoá âm.

II- TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Ở điều kiện bình thường, clo là chất khí màu vàng lục, mùi xốc, rất độc, rất có hại cho đường hô hấp. Ở điều kiện tiêu chuẩn, khối lượng riêng là 3,214 g/lít (nặng hơn không khí 2,5 lần) và hoá lỏng ở $-33,6^oC$, hoá rắn ở $-100,98^oC$. Người ta thường hoá lỏng clo dưới áp suất 760 mmHg và ở 20^oC, độ tan của clo là 0,729g trong 100 g nước. Nước clo màu vàng nhạt. Độ tan của clo giảm rõ rệt trong dung dịch HCl hoặc NaCl đậm đặc. Clo tan tốt trong nhiều dung môi hữu cơ như benzen, cacbon tetraclorua,...

III - TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Clo là một halogen rất hoạt động, do lớp ngoài cùng có 7 electron nên clo rất dễ thu 1 electron để trở thành anion Cl^-. Liên kết trong các hợp chất của clo với kim loại có đặc tính ion, còn liên kết trong các hợp chất của clo với các phi kim khác có đặc tính cộng hoá trị.

1. Tác dụng với kim loại

Clo tác dụng với hầu hết các kim loại, phản ứng xảy ra ở nhiệt độ thường hoặc không cao lắm, tốc độ nhanh, toả nhiệt nhiều.

Natri nóng chảy cháy trong clo với ngọn lửa sáng chói, tạo thành natri clorua :

$$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$$

Bột sắt nung đỏ cháy trong clo tạo thành khói màu nâu là những hạt $FeCl_3$:

$$2Fe + 3Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

2. Tác dụng với hiđro

Ở nhiệt độ thường và trong bóng tối, clo phản ứng chậm với hiđro, nhưng nếu được chiếu sáng bởi ánh sáng Mặt Trời hoặc đốt dây magie thì phản ứng xảy ra nhanh, nếu đúng tỉ lệ clo : hiđro bằng 1 : 1 thì có thể nổ :

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2HCl$$

3. Tác dụng với các phi kim khác

Clo tác dụng trực tiếp với hầu hết các phi kim khác, trừ oxi, nitơ và khí hiếm.
Ví dụ :

$$P_4 + 6Cl_2 \rightarrow 4PCl_3$$

$$P_4 + 10Cl_2 \rightarrow 4PCl_5$$

4. Tác dụng với nước

Khi tan vào nước, một phần clo tác dụng với nước tạo thành hỗn hợp axit clohiđric và axit hipoclorơ :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows \overset{-1}{H}Cl + \overset{+1}{H}ClO$$

Phản ứng trên là phản ứng tự oxi hoá - khử (dị li), có tính chất thuận nghịch nghĩa là khi thêm HCl hoặc muối clorua vào, thì cân bằng chuyển dịch về phía trái, tạo thành Cl_2 và do đó làm giảm độ tan của Cl_2 ; ngược lại khi làm giảm nồng độ của axit HCl hoặc HClO cân bằng chuyển dịch về phía phải (xem phần cân bằng hoá học, Tập một). Axit HCl là một axit mạnh, ngược lại HClO là một axit

yếu, yếu hơn cả axit cacbonic. Hằng số axit của HClO bằng $3,6.10^{-8}$ (ở 25°C). Axit HClO không bền dễ bị phân huỷ thành oxi nguyên tử.

$$HClO \rightarrow HCl + O$$

Vì vậy HClO và các muối của nó (hipoclorit như NaClO) có tính oxi hoá mạnh. Tính chất này được sử dụng để tẩy trắng vải sợi.

5. Tác dụng với các dung dịch kiềm

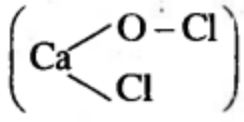
Clo tác dụng với các dung dịch kiềm loãng, nguội tạo thành hỗn hợp muối clorua và hipoclorit :

$$2NaOH + Cl_2 \rightarrow \underbrace{NaCl + NaClO + H_2O}_{\text{nước Gia - ven}}$$

$$2Ca(OH)_2 + 2Cl_2 \rightarrow CaCl_2 + Ca(ClO)_2 + 2H_2O$$

Clo tạo thành clorua vôi với $Ca(OH)_2$ khan hoặc CaO :

$$Ca(OH)_2 + Cl_2 \rightarrow CaOCl_2 + H_2O$$



hoặc $CaO + Cl_2 \rightarrow CaOCl_2$

Còn khi đun nóng thì tạo thành hỗn hợp muối clorua và clorat :

$$3Cl_2 + 6KOH \xrightarrow{t^o} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

6. Tác dụng với các muối

– Clo đẩy được brom, iot khỏi muối của nó :

$$Cl_2 + 2KI \rightarrow 2KCl + I_2$$

– Clo oxi hoá được $FeCl_2$ tạo thành $FeCl_3$:

$$2FeCl_2 + Cl_2 \rightarrow 2FeCl_3$$

7. Clo tham gia phản ứng thế, cộng hợp với nhiều hợp chất hữu cơ

Ví dụ : $CH_4 + Cl_2 \xrightarrow[\text{khuếch tán}]{\text{ánh sáng}} CH_3Cl + HCl$

$$CH_2 = CH_2 + Cl_2 \rightarrow CH_2Cl - CH_2Cl$$

Đặc biệt khí clo làm phân huỷ axetilen :

$$Cl_2 + C_2H_2 \rightarrow 2C + 2HCl$$

IV - TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN VÀ ĐIỀU CHẾ CLO

1. Trạng thái tự nhiên

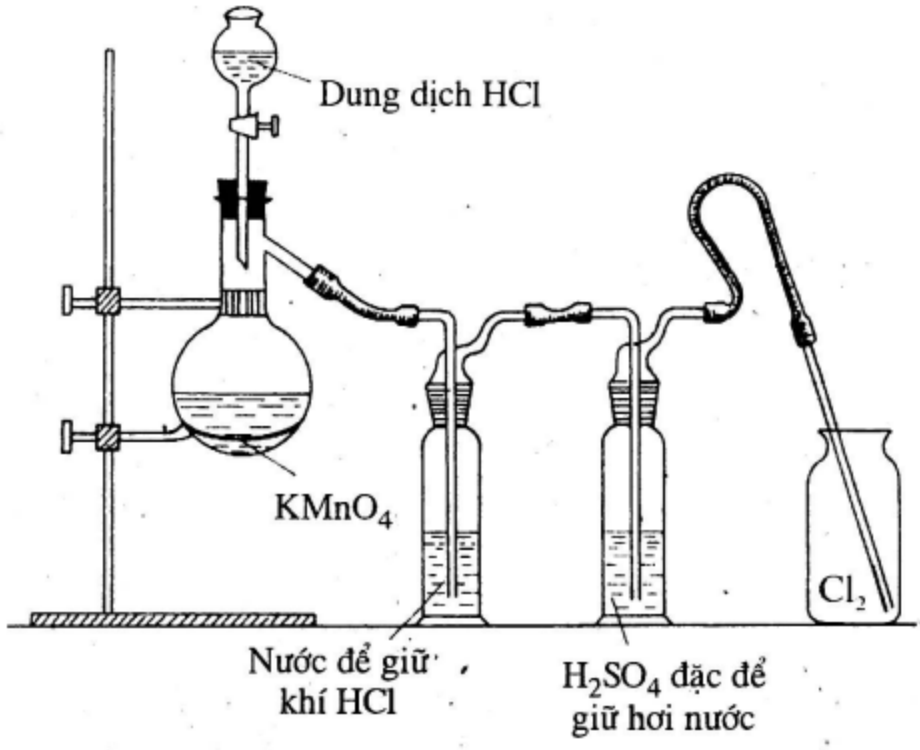
Clo không tồn tại ở trạng thái tự do trong tự nhiên ; nó chủ yếu có trong muối ăn NaCl (nước biển chứa khoảng 2% clo), trong huyết thanh động vật, trong dạ dày dưới dạng HCl.

2. Điều chế

a) Trong phòng thí nghiệm : Để điều chế một lượng nhỏ Cl_2, ta có thể cho MnO_2 hoặc $KMnO_4$ tác dụng với axit HCl đặc :

$$MnO_2 + 4HCl \xrightarrow{\text{đun nóng}} Cl_2\uparrow + MnCl_2 + 2H_2O$$

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$



Hình 7. Sơ đồ điều chế Cl_2 trong phòng thí nghiệm

Khí Cl_2 điều chế theo hai phản ứng trên thường bị lẫn HCl và hơi nước, do đó để có Cl_2 khô phải cho Cl_2 lần lượt đi qua bình 1 đựng nước (giữ HCl) và bình 2 đựng H_2SO_4 đặc (hút nước) (hình 7).

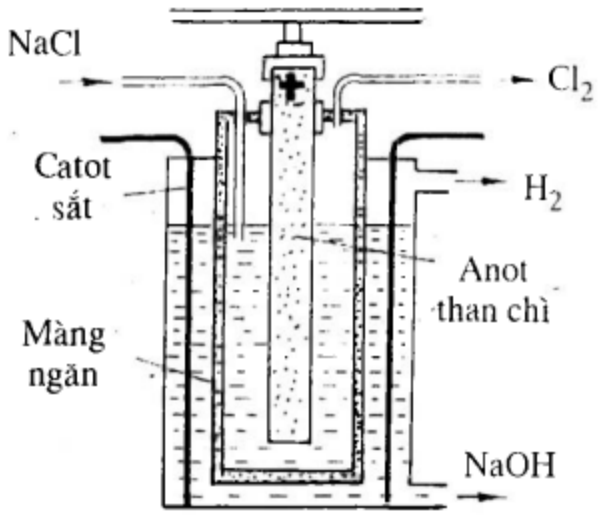
Cũng có thể điều chế Cl_2 bằng phương pháp điện phân.

b) Trong công nghiệp : Người ta kết hợp điều chế Cl_2, H_2 và NaOH bằng cách điện phân dung dịch muối ăn gần như bão hoà với catot bằng sắt, và anot bằng graphit, màng ngăn xốp để ngăn 2 vùng dung dịch catot và anot. Khi điện phân, ở catot xảy ra quá trình khử H_2O còn ở anot, xảy ra quá trình oxi hoá anion Cl^- (H.8) (xem thêm ở phần "Điện phân" trang 40).

$$2NaCl + 2H_2O \xrightarrow[m.nx]{đp} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2NaOH$$

hoặc $$2Cl^- + 2H_2O \xrightarrow[m.nx]{đp} H_2\uparrow + Cl_2\uparrow + 2OH^-$$

5B-TLKCHOA10-T2



Hình 8. Bình điện phân để điều chế Cl_2, H_2, NaOH

NaOH được tạo ra ở vùng catot. Nếu không có màng ngăn xốp thì một phần Cl_2 tác dụng với NaOH tạo thành nước Gia - ven.

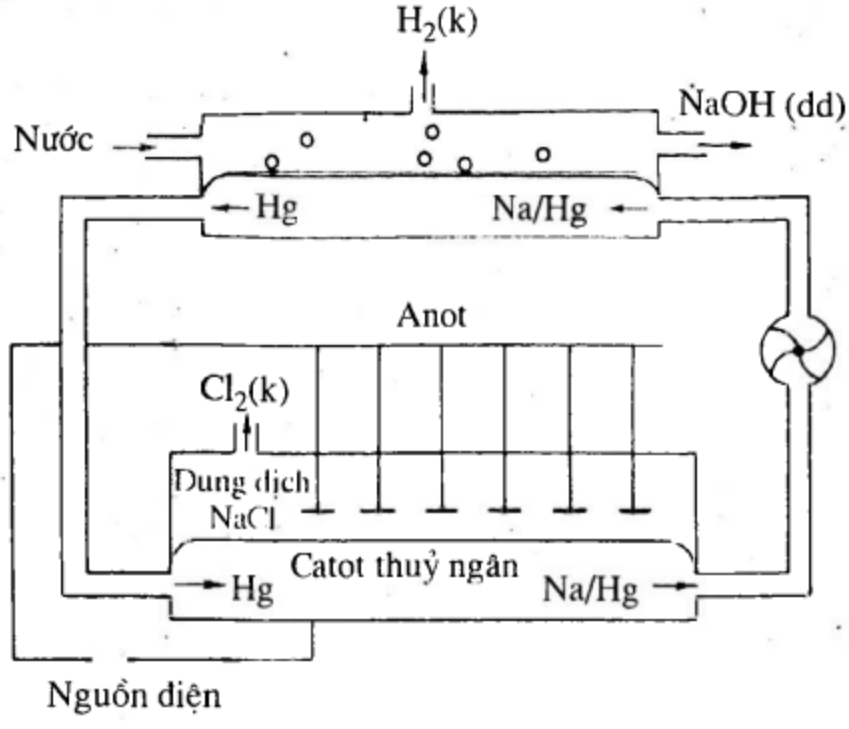
Hiệu suất điện phân khá cao, khoảng 95%. Sau điện phân ta có thể thu được dung dịch chứa 600 – 700 g NaOH/lít và 10 – 20 g NaCl/lít. Cô cạn bớt dung dịch, NaCl bị tách ra dưới dạng tinh thể và được dùng trở lại.

Bên cạnh phương pháp cổ điển như nói trên, người ta còn điện phân dung dịch NaCl với catot là thuỷ ngân và anot là graphit, lúc đó ở anot xảy ra sự oxi hoá Cl^- :

$$2Cl^- \rightarrow Cl_2\uparrow + 2e$$

Còn ở catot thì Na^+ bị khử thành Na kim loại tan ngay vào thuỷ ngân tạo thành hỗn hống, lớp catot thuỷ ngân di động chuyển sang khu vực khác và được khuấy trộn với nước để tạo thành NaOH và giải phóng H_2.

$$2Na + 2H_2O \rightarrow 2NaOH + H_2\uparrow$$



Hình 9. Sơ đồ điện phân với catot thủy ngân

Thuỷ ngân giải phóng ra lại được quay trở lại theo chu trình kín.

Phương pháp dùng catot Hg cho phép sản xuất NaOH nguyên chất, nồng độ 40 – 50%. Tuy nhiên phương pháp này có giá thành cao hơn và đặc biệt phải chú ý tới sự ô nhiễm thuỷ ngân trong nước thải của nhà máy.

V- CÁC HỢP CHẤT CỦA CLO

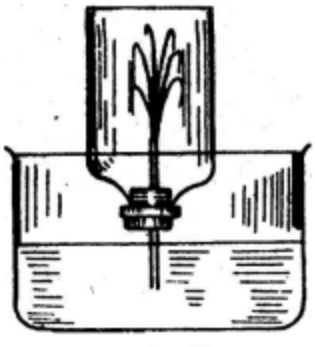
1. Hiđro clorua HCl. Axit clohiđric và các muối clorua

a) Hiđro clorua

Công thức electron của hiđro clorua là H : $\ddot{Cl}$: hoặc H–Cl, liên kết H–Cl là liên kết cộng hoá trị có cực do sự xen phủ của obitan s của nguyên tử H với obitan p của nguyên tử Cl.

Hiđro clorua là một chất khí không màu, mùi xốc, rất độc (nồng độ cho phép HCl trong không khí là 0,005 mg/l) ; trong không khí ẩm nó tạo thành các hạt nhỏ như sương mù ; tỉ khối so với không khí là 1,268. Hiđro clorua lỏng sôi ở – 84,8°C và hoá rắn ở – 114,2°C.

Hiđro clorua tan nhiều trong nước tạo thành axit clohiđric. Độ tan trong 100 g H_2O ở 0°C là 82 g, ở 30°C là 67,2 g, ở 60°C là 56,1 g.



Hình 10. Quan sát tính tan của hiđro trong nước

Để thấy rõ độ tan nhiều của hiđro clorua ta làm thí nghiệm sau : Lấy một chai thuỷ tinh trong suốt và nạp đầy hiđro clorua, đậy chai bằng một nút cao su, dùng ống thuỷ tinh vuốt nhọn xuyên giữa nút cao su, phần ống còn lại nhúng vào cốc nước có chứa vài giọt rượu quỳ màu tím. Qua một thời gian ngắn ta quan sát thấy có những tia nước màu đỏ phun từ đầu nhọn của ống thuỷ tinh ; sở dĩ thế vì HCl tan vào nước, làm giảm áp suất trong bình, do đó nước bị hút vào bình tạo thành axit clohiđric làm cho quỳ có màu đỏ.

Điểm đặc biệt lí thú là hiđro clorua khan có tính chất hoá học khác hoàn toàn với dung dịch axit clohiđric như hiđro clorua khan không tác dụng với các kim

loại, thậm chí kim loại kiềm cũng tác dụng rất khó, không tác dụng với canxi cacbonat để giải phóng CO_2 ; không làm đổi màu quỳ tím thành đỏ. Nói tóm lại hiđro clorua khan không thể hiện các đặc tính của axit. Hiđro clorua tan trong các dung môi như benzen cũng có tính chất tương tự hiđro clorua khan.

Trong công nghiệp hiđro clorua được điều chế từ H_2 và Cl_2 bằng cách đốt cháy êm dịu :

$$H_2 + Cl_2 \rightarrow 2\,HCl \qquad \Delta H = -92{,}3 kJ.mol^{-1}$$

Phản ứng toả nhiệt khá lớn.

Ngoài ra hiđro clorua là sản phẩm phụ trong các phương pháp clo hoá (phản ứng thế) các hợp chất hữu cơ.

Trong phòng thí nghiệm, có thể điều chế một lượng nhỏ HCl nhờ tác dụng của axit sunfuric đặc lên muối ăn :

$$\underset{\text{tinh thể}}{NaCl} + \underset{\text{đặc}}{H_2SO_4} \xrightarrow{t^o} NaHSO_4 + HCl\uparrow$$

b) Axit clohiđric :

Hiđro clorua tan vào nước tạo thành dung dịch axit clohiđric không màu, mùi xốc. Dung dịch HCl đặc (ở 20^oC) đạt tới nồng độ 37%. Axit đặc "bốc khói" trong không khí. Thông thường axit HCl chứa tạp chất $FeCl_3$, Cl_2 nên dung dịch có màu vàng nhạt. Khối lượng riêng D của các dung dịch HCl ở 20^oC như sau :

Dung dịch HCl 4% có D = 1,018 g/ml

10% D = 1,047 –

36% D = 1,179 –

Tính chất hoá học

1. Axit clohiđric là một axit mạnh, nên trong dung dịch phân li hoàn toàn thành ion :

$$HCl + H_2O \rightarrow H_3O^+ + Cl^-$$

Để đơn giản có thể viết : $HCl \rightarrow H^+ + Cl^-$

Axit HCl tác dụng được với các bazơ, oxit bazơ, muối cacbonat, muối sunfit,... theo cơ chế trao đổi proton :

$$HCl + NaOH \rightarrow NaCl + H_2O$$

$$CaO + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O$$

$$BaCO_3 + 2HCl \rightarrow BaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$Na_2SO_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + H_2O + SO_2\uparrow$$

2. Axit HCl tác dụng với một số muối theo cơ chế trao đổi ion, ví dụ :

$$HCl + AgNO_3 \rightarrow AgCl\downarrow + HNO_3$$

3. Tính chất oxi hoá - khử :

Axit HCl tác dụng được với các kim loại đứng trước hiđro trong dãy thế điện hoá, giải phóng H_2 ; trong phản ứng này kim loại đóng vai trò chất khử và ion H^+ đóng vai trò chất oxi hoá. Ví dụ :

$$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2\uparrow$$

hoặc $$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2\uparrow$$

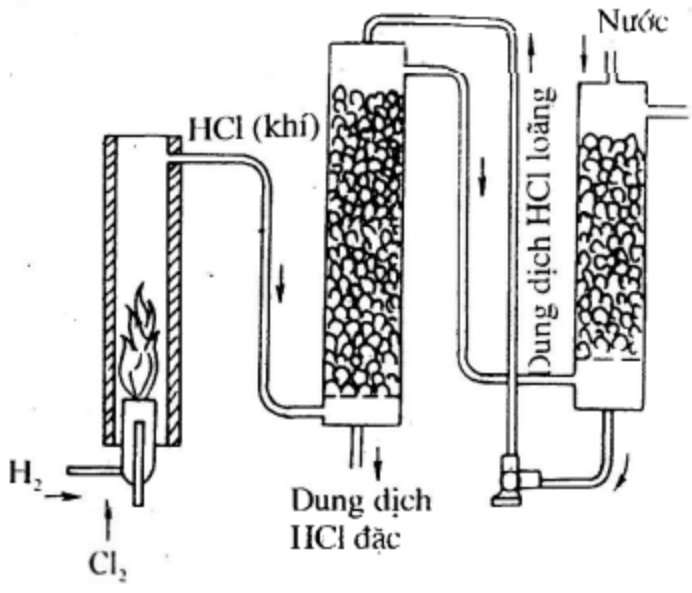
Khi tác dụng với các chất oxi hoá mạnh như $KMnO_4$, MnO_2, PbO_2, $K_2Cr_2O_7$, O_3, ..., axit HCl đóng vai trò chất khử.

Ví dụ :

$$2KMnO_4 + 16HCl \rightarrow 2KCl + 2MnCl_2 + 5Cl_2\uparrow + 8H_2O$$

4. Axit HCl có thể tạo thành phức chất với nhiều ion kim loại như $AuCl_4^-$, $PbCl_4^{2-}$, ...

Điều chế và ứng dụng.



Hình 11. Sơ đồ thiết bị điều chế axit clohiđric

Trong công nghiệp dùng phương pháp hấp thụ hiđro clorua (Hình 11).

Trong phòng thí nghiệm dùng NaCl tinh thể và H_2SO_4 đặc (xem phần trên).

Axit HCl có rất nhiều ứng dụng trong nhiều ngành công nghiệp : hoá chất (điều chế các muối clorua : $ZnCl_2$, $BaCl_2$,...) Một lượng lớn axit HCl được dùng để tẩy han gỉ, làm sạch bề mặt các vật bằng sắt thép trước khi sơn, mạ, ...

Axit HCl cũng được dùng nhiều trong các ngành công nghiệp thực phẩm, tổng hợp hữu cơ (PVC,...).

Axit HCl tinh khiết được dùng để điều chế các dung dịch chuẩn.

c) Các muối clorua

Đa số các muối clorua tan tốt trong nước, trừ một số nhỏ ít tan như : AgCl, CuCl, Hg_2Cl_2, $PbCl_2$.

Những muối clorua quan trọng nhất là :

– Natri clorua (NaCl) : Là những tinh thể lập phương không màu ; nóng chảy ở 801°C và sôi là 1413°C. Dung dịch bão hòa NaCl (40,7 g NaCl trong 100 g H_2O) sôi ở 108,8°C. Dung dịch NaCl 23% có điểm kết tinh ở –21,1°C.

NaCl tinh khiết rất ít hút ẩm, nhưng vì có lẫn tạp chất (ví dụ các muối magie) nên bị ướt khi để trong không khí.

Độ tan của NaCl trong nước tăng theo nhiệt độ. Nồng độ dung dịch NaCl bão hoà ở các nhiệt độ như sau : ở 0°C 26,28% ; ở 25°C 26,43% và ở 100°C 28,12%. Như vậy ở 25°C : cứ 100 g dung dịch có 26,43 g NaCl và 100 – 26,43 = 73,5 g nước, tức cứ 100 g nước hoà tan được

$$\frac{26,43.100}{73,57} = 35,92 \text{ g NaCl}$$

Muối ăn, đĩ nhiên, là một thực phẩm không thể thiếu được trong đời sống hàng ngày của con người và của các động vật, nó còn là nguyên liệu rất quan trọng đối với nhiều ngành công nghiệp hoá chất để điều chế Cl_2, H_2, NaOH, nước Gia - ven, thuốc trừ sâu, polime, ...

Muối ăn chủ yếu lấy từ nước biển và khai thác ở một số mỏ muối NaCl.

– Các muối clorua khác như KCl làm phân bón, $ZnCl_2$ dùng chống mục, mọt, dùng tẩy gỉ trước khi hàn kim loại, $CaCl_2$ khan dùng làm chất hút ẩm (biến thành tinh thể $CaCl_2.6H_2O$) ; $AlCl_3$ khan được dùng làm chất xúc tác trong tổng hợp hữu cơ.

d) Nhận biết HCl và các muối clorua

Để nhận biết axit HCl hoặc muối của nó ta dùng thuốc thử $AgNO_3$; lúc đó tạo thành kết tủa AgCl màu trắng, không tan trong dung dịch HNO_3 và bị phân huỷ ngoài ánh sáng thành Ag và Cl_2 làm cho kết tủa trắng trở thành xám rồi đen dần

$$Ag^+ + Cl^- \rightarrow AgCl$$

2. Các hợp chất chứa oxi của clo

a) Nước Gia - ven và clorua vôi (xem trang 64)

b) Các oxit của clo và các axit tương ứng

Tuy không tác dụng trực tiếp với oxi, bằng con đường gián tiếp người ta đã điều chế được nhiều oxit của clo : clo (I) oxit hay điclooxit (Cl_2O) ; clo (III) oxit hay điclotrioxit (Cl_2O_3 hay Cl_4O_6) ; clo (IV) oxit hay clođioxit ClO_2 ; clo (VII) oxit hay đicloheptaoxit (Cl_2O_7). Trừ Cl_2O_7 không màu, các oxit khác của clo có màu vàng với các ánh sắc khác nhau ; ClO_2 không bền. Các axit và muối tương ứng của chúng là :

$\overset{+1}{HClO}$: axit hipocloro ; NaClO : natri hipoclorit

$\overset{+3}{HClO_2}$: axit cloro ; $NaClO_2$: natri clorit

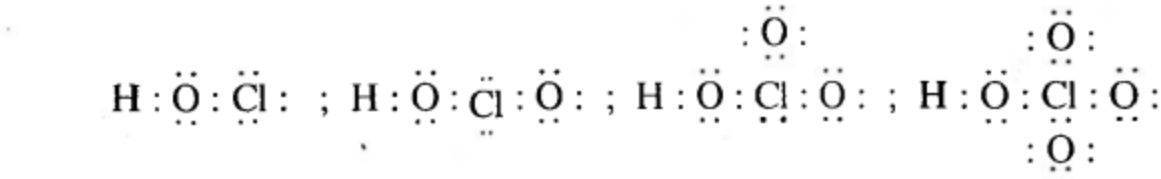
$\overset{+15}{HClO_3}$: axit cloric ; $KClO_3$: kali clorat

$\overset{+7}{HClO_4}$: axit pecloric ; $KClO_4$: kali peclorat

Ví dụ :

$$2CaOCl_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + CaCl_2 + Cl_2O\uparrow$$

Công thức electron và độ mạnh của chúng như sau :



pK = 7,3 pK = 2 pK = – 1 pK = – 8

Chúng ta nhận thấy số nguyên tử oxi trong phân tử càng lớn thì axit càng mạnh, tức độ axit tăng theo chiều từ HClO đến $HClO_4$ (axit pecloric mạnh nhất trong tất cả các axit).

Axit hipocloro và muối của nó không bền, đều có tính oxi hoá mạnh. Axit HClO rất yếu, yếu hơn H_2CO_3 nên nó bị CO_2 đẩy khỏi muối hipoclorit. Axit cloro không bền, chỉ tồn tại trong dung dịch và nhanh chóng bị phân huỷ thành axit clohiđric và axit cloric :

$$3HClO_2 \rightarrow HCl + 2HClO_3$$

Axit cloro được tạo thành khi cho ClO_2 tác dụng với nước :

$$2ClO_2 + H_2O \rightarrow HClO_2 + HClO_3$$

Axit cloric là một axit mạnh, chỉ tồn tại trong dung dịch nước. Khi bị đun nóng, nó phân huỷ theo phản ứng :

$$8HClO_3 \rightarrow 4HClO_4 + 2Cl_2\uparrow + 3O_2\uparrow + 2H_2O$$

Muối clorat, đặc biệt là kali clorat $KClO_3$ dễ bị phân huỷ khi đun nóng :

$$4KClO_3 \rightarrow 3KClO_4 + KCl$$

$$2KClO_3 \rightarrow KClO_4 + KCl + O_2\uparrow$$

Nếu ở nhiệt độ cao (trên 500°C) hoặc khi có mặt xúc tác MnO_2 thì $KClO_3$ bị phân huỷ hoàn toàn theo phản ứng :

$$2KClO_3 \rightarrow 2KCl + 3O_2$$

Các muối clorat được tạo thành khi cho khí Cl_2 tác dụng với các dung dịch kiềm nóng.

$$6KOH + 3Cl_2 \xrightarrow{t^o} 5KCl + KClO_3 + 3H_2O$$

Kali clorat chủ yếu được dùng trong sản xuất diêm (đầu que diêm thường chứa tới 50% $KClO_3$ ngoài ra có một số chất khác như bột than, lưu huỳnh, photpho), sản xuất thuốc nổ ; một lượng nhỏ $KClO_3$ được dùng trong luyện kim, trong sản xuất dược liệu và điều chế oxi trong phòng thí nghiệm.

Axit pecloric ($HClO_4$) khan không màu, bốc khói, nhưng không bền nhiệt, ngay ở nhiệt độ thường nhanh chóng bị chuyển thành màu vàng (do tạo thành các oxit của clo), để lâu bị chuyển thành màu nâu ; ở trạng thái này, nó rất nguy hiểm vì có thể bị nổ, nhất là khi có ánh sáng Mặt Trời. Do đó, khi làm việc với $HClO_4$, phải rất thận trọng, tránh va chạm mạnh, tránh đun nóng hay phơi nắng.

Các muối peclorat có thể điều chế bằng cách cho dung dịch $HClO_4$ 50 – 70% tác dụng với các oxit, hiđroxit, muối cacbonat của các kim loại tương ứng. $HClO_4$ cũng như peclorat được dùng làm chất oxi hoá mạnh, làm nguồn điều chế oxi và đặc biệt magie peclorat $Mg(ClO_4)_2$ được dùng làm chất hút nước rất mạnh (chỉ thua P_2O_5).

BÀI TẬP

§1. Đại cương về các nguyên tố phi kim

9.1. Viết cấu hình electron của các nguyên tố phi kim có số hiệu nguyên tử Z = 7, 16, 18, và 35.

9.2. Hãy nói rõ sự biến thiên về độ âm điện của các phi kim trong chu kì 2 và của các halogen.

9.3. Nói rõ bản chất liên kết trong các hợp chất của phi kim với phi kim : HF, CO_2, SO_2, PCl_5, SF_6.

9.4. Viết công thức electron và công thức Liuyt của : H_2, Cl_2, HCl, H_2O, PCl_5, HNO_3.

9.5. Căn cứ vào đâu để phân biệt một nguyên tố là kim loại hay phi kim : vào độ âm điện, vào cấu hình electron hay vào các tính chất vật lí ?

9.6. Tại sao các nguyên tử mới sinh như : H, O, Cl hoạt động hơn các phân tử tương ứng : H_2, O_2, Cl_2 ? Cho các ví dụ minh hoạ.

9.7. Khí hiđro điều chế được từ một loại nước, có KLNT bằng 1,008. Hiđro đó gồm 2 loại đồng vị $^{1}_{1}H$ và $^{2}_{1}H$ (đơteri). Hỏi trong 100 gam nước cho trên có bao nhiêu đồng vị đơteri ?

9.8. Có thể điều chế H_2 bằng cách điện phân H_2O (có mặt chất điện li làm xúc tác), bằng cách cho Zn tác dụng với dung dịch HCl hoặc dung dịch NaOH. Phương pháp nào cho H_2 nguyên chất hơn ? Muốn có H_2 hoàn toàn tinh khiết phải dùng biện pháp gì ?

§2. Nhóm halogen

9.9. Hãy giải thích vì sao flo chỉ có số oxi hoá −1, trong khi đó các halogen khác ngoài số oxi hoá −1 còn có các số oxi hoá khác +1, +3, ..., +7.

9.10. Hãy nói rõ sự biến đổi có tính quy luật của nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, màu sắc, độ âm điện của các halogen.

9.11. Tại sao HF là một axit yếu, trong khi đó các axit halogenhiđric khác (HCl, HBr, HI) lại là axit mạnh ?

9.12. Làm thế nào để phân biệt dung dịch KBr với KI bằng phương pháp hoá học ?

9.13. Tại sao HF là một đơn axit nhưng ta lại có thể điều chế được muối axit, ví dụ NH_4HF_2 ?

9.14. Người ta có thể điều chế iot nguyên tố (I_2) bằng cách oxi hoá I^- có trong nước khoáng, nước biển nhờ clo, hoặc natri hipoclorit, natri nitrit, ozon. Viết các phương trình hoá học.

9.15. Để xác định thành phần dung dịch A chứa các ion Na^+, Cl^-, Br^-, I^- người ta làm 3 thí nghiệm sau :

– Lấy 20 ml dung dịch A, cô cạn thì thu được 1,732 g.

– Lấy 20 ml dung dịch A, lắc kĩ với nước brom (dư), sau đó cô cạn thì thu được 1,685 g muối khan.

– Lấy 20 ml dung dịch A, sục khí clo tới dư, sau đó cô cạn thì thu được 1,4625 g muối khan.

a) Tính nồng độ mol của mỗi ion trong dung dịch A.

b) Từ 1 m^3 dung dịch A có thể điều chế được bao nhiêu brom, iot nguyên tố (Br_2, I_2) ?

9.16. Tuỳ theo môi trường, Cl_2 có thể oxi hoá I^- thành I_2 (môi trường axit), IO_3^- (môi trường trung tính) hoặc IO_4^- (môi trường bazơ). Viết các phương trình hoá học.

§3. Clo

9.17. Tại sao khí clo ẩm (hơi nước) lại có tính oxi hoá. Nước Gia - ven là gì ? Nó được sử dụng chủ yếu để làm gì ? Có thể điều chế trực tiếp nước Gia - ven bằng phương pháp điện phân được không ?

9.18. Kể một số phương pháp điều chế Cl_2. Phương pháp nào được dùng trong công nghiệp ?

9.19. Từ một lượng như nhau $KMnO_4$ hoặc MnO_2, hoặc $K_2Cr_2O_7$ khi tác dụng với axit clohiđric đặc, dư, thì chất nào cho nhiều Cl_2 nhất ?

9.20. Cho 1 lít H_2 tác dụng với 0,672 lít Cl_2 (ở đktc) rồi hoà tan sản phẩm vào 19,27 gam nước ta được dung dịch A, lấy 5 gam dung dịch A cho tác dụng với $AgNO_3$ dư thì thu được 0,7175 gam kết tủa. Tính hiệu suất phản ứng giữa H_2 và Cl_2.

9.21. Viết công thức phân tử và gọi tên các axit chứa oxi của clo. Hãy sắp xếp (có giải thích) các axit đó theo thứ tự tăng dần tính axit.

9.22. Clo trong tự nhiên gồm 2 loại đồng vị $^{35}_{17}Cl$ và $^{37}_{17}Cl$ và khối lượng nguyên tử của Cl là 35,453. Tính % số mol của mỗi loại đồng vị.

9.23. Cho Cl_2 tác dụng với bột Fe ta được muối A ; cho 0, 2708 g muối A tác dụng với $AgNO_3$ dư ; thấy tạo thành 0,7175 gam kết tủa. Xác định công thức phân tử của muối A.

9.24. Hãy lấy 3 phản ứng oxi hoá - khử trong đó có một phản ứng axit clohiđric đóng vai trò chất oxi hoá, một phản ứng axit clohiđric đóng vai trò chất khử và một phản ứng trong đó axit clohiđric không tham gia cho nhận electron.

9.25. Có 4 lọ mất nhãn đựng riêng lẻ từng dung dịch của 4 chất sau : HCl, NaCl, $BaCl_2$, NaClO. Trình bày phương pháp hoá học để nhận biết 4 chất đó.

9.26. Trộn V lít dung dịch A chứa 9,125 gam HCl với V' lít dung dịch B chứa 5,475 gam HCl ta được 2 lít dung dịch C (biết thể tích có tính chất cộng tính, nghĩa là V + V' = 2) và hiệu nồng độ mol của dung dịch A và B là 0,4 mol/l. Tính nồng độ mol của các dung dịch A, B, C.

9.27. Trộn V lít dung dịch HCl 0,5M với 2 lít dung dịch $Ba(OH)_2$ 0,05M ta thu được dung dịch X có pH = 2,3 (biết lg2 = 0,3). Tính V.

9.28. Tiến hành điện phân (với điện cực trơ, màng ngăn xốp) 500 ml dung dịch HCl 0,01M và NaCl 0,1M. Vẽ đồ thị biến thiên của pH dung dịch theo thời gian điện phân, biết cường độ dòng điện không đổi bằng 1,34A ; hiệu suất điện phân 100% và thể tích dung dịch coi như không thay đổi trong suốt quá trình điện phân.

9.29. Khi bị nung nóng, kali clorat có thể bị phân huỷ theo 2 cách :

$$KClO_3 \xrightarrow{t^o} KCl + O_2$$

$$KClO_3 \xrightarrow{t^o} KClO_4 + KCl$$

a) Cân bằng các phương trình trên theo phương pháp thăng bằng electron.

b) Tính số gam các chất trong chất rắn còn lại khi nung 147 gam $KClO_3$, biết rằng có 20,16 lít O_2 (đktc) thoát ra, $KClO_3$ bị phân huỷ hoàn toàn.

9.30. Có 6 gói bột màu tương tự như : CuO, FeO, Fe_3O_4, MnO_2, Ag_2O và hỗn hợp Fe + FeO. Chỉ được dùng thêm dung dịch HCl, có thể nhận biết được 6 gói bột đó không ? Nếu được, hãy trình bày cách phân biệt bằng phương pháp hoá học.

9.31. Chỉ được dùng thêm Cu, hãy trình bày phương pháp hoá học để nhận biết các dung dịch sau : HCl, HNO_3, NaOH, $AgNO_3$, $NaNO_3$ và $HgCl_2$.

9.32. Nung 1026 gam hỗn hợp X chứa 49,52% $CaOCl_2$; 28,85% $Ca(ClO)_2$ và 21,64% $CaCl_2$ thu được chất rắn Y chỉ có canxi clorua và canxi clorat.

a) Viết các phương trình hoá học.

b) Tính % khối lượng của $CaCl_2$ trong hỗn hợp Y.

c) Nung hỗn hợp Y tới phản ứng hoàn toàn, thu được chất rắn chỉ có một muối duy nhất và V lít khí Z (đktc). Tính V.

9.33. Cho cân bằng hoá học :

$$H_2 + Cl_2 \rightleftarrows 2HCl$$

a) Tính hiệu ứng nhiệt ΔH của phản ứng thuận, biết năng lượng liên kết (E, kJ/mol) của H_2, Cl_2 và HCl tương ứng bằng 436 ; 242 và 432.

b) Hỏi cân bằng trên chuyển dịch về phía nào khi thay đổi nhiệt độ, áp suất và khi chiếu sáng (xúc tác) ?

9.34. Cho cân bằng hoá học :

$$Cl_2 + H_2O \rightleftarrows H^+ + Cl^- + HClO \qquad (1)$$

Trong dung dịch bão hoà Cl_2, nồng độ [H] = 0,03M.

Biết hằng số cân bằng của phản ứng (1) ở 20^oC là $4,5.10^{-4}$.

1. Tính độ tan của Cl_2 trong nước (số mol Cl_2 trong 1 lít nước).

2. Cân bằng (1) bị chuyển dịch như thế nào khi :

a)Thêm NaOH vào

b) Thêm axit nitric vào

c) Thêm NaCl vào

d) Để lâu ngày

9.35. Cho biết hợp chất xianogen $(CN)_2$ có nhiều tính chất giống halogen X_2.

a) Viết công thức electron của $(CN)_2$.

b) Viết các phương trình hoá học khi cho $(CN)_2$ tác dụng với dung dịch NaOH.

THỰC HÀNH

Bài 1.

– Giới thiệu nội quy phòng thí nghiệm.

– Vấn đề an toàn và các phương pháp cấp cứu sơ bộ trong phòng thí nghiệm : chảy máu (đứt tay), bỏng axit, bazơ.

– Giới thiệu một vài loại cân : cân kĩ thuật, cân phân tích thường và cân phân tích điện. Học sinh tập sử dụng cân phân tích thường và cân kĩ thuật.

Bài 2. Điều chế và tính chất của Cl_2

Thí nghiệm 1. Điều chế Cl_2

Lắp dụng cụ như trong hình 7 (có thể thay H_2SO_4 đặc bằng ống đựng $CaCl_2$, nếu muốn được Cl_2 tinh khiết thì mắc thêm ống đựng P_2O_5).

Tính toán lượng $KMnO_4$ và dung dịch HCl đặc để điều chế khoảng 0,5 lít Cl_2. Thêm vào bình một ít nước ngập thuốc tím để tránh phản ứng quá mãnh liệt lúc đầu. Đun nhẹ.

Khí Cl_2 rất độc, phải làm việc trong tủ hốt.

Thí nghiệm 2. Điều chế nước clo : Cho khí Cl_2 sục rất từ từ (khoảng vài phút) vào ống nghiệm đứng 10 ml nước. Hãy quan sát màu và mùi của nước clo. (Nhớ lấy tay vẫy hơi clo, không ghé mũi ngửi trực tiếp vào ống nghiệm).

Thí nghiệm 3. Thử tính chất của nước clo : Chia nước clo thu được ở trên thành 2 phần vào 2 ống nghiệm. Thêm ít dung dịch NaOH vào ống nghiệm thứ nhất. Quan sát màu và mùi của dung dịch thu được, giải thích.

Thêm ít hồ tinh bột vào ống nghiệm thứ hai, sau đó thêm một vài giọt dung dịch KI. Quan sát màu của dung dịch, giải thích.

Thí nghiệm 4. Thử tính tan của $PbCl_2$ và PbI_2 trong nước nóng. Lấy vào 2 ống nghiệm mỗi ống 0,5 ml dung dịch $Pb(NO_3)_2$, sau đó thêm vài giọt dung dịch NaCl vào ống thứ nhất và vài giọt dung dịch KI vào ống thứ hai. Quan sát các kết tủa tạo thành rồi đun nóng các ống nghiệm cho tới tan các kết tủa, sau đó làm nguội dung dịch và lại quan sát kết tủa.

Bài 3. Điều chế và tính chất của HCl

Thí nghiệm 1. Điều chế HCl : Lắp dụng cụ điều chế HCl như hình 12 : 1. là bình cầu đựng khoảng 6 gam NaCl và cho ngập H_2SO_4 đặc (đủ để điều chế khoảng 0,1 mol HCl) ; 2, 3, 4 là các cốc đựng nước cất, mỗi cốc chứa khoảng 50 ml nước, 5 là phễu đựng dung dịch H_2SO_4 đặc.

Đun nhẹ bình 1 để khí thoát ra từ từ (đếm từng bọt được). Lấy dung dịch HCl thu được ở ống 2, 3 để làm các thí nghiệm tiếp theo.

Thí nghiệm 2. Thử tính chất của axit clohidric

Lấy dung dịch axit ở trên cho vào 5 ống nghiệm, mỗi ống khoảng 1 – 2 ml dung dịch HCl.

– Ống thứ nhất : cho mẩu giấy quỳ tím vào.

– Ống thứ hai : cho một vài giọt dung dịch $AgNO_3$.

– Ống thứ ba : cho mẩu Zn (kim loại).

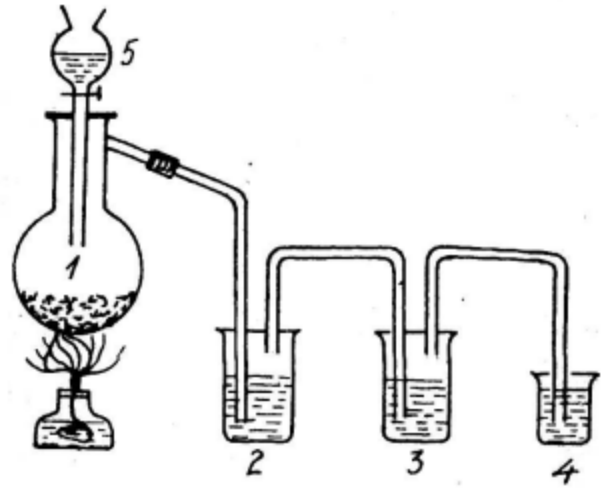
– Ống thứ tư : cho mẩu Cu (kim loại).

– Ống thứ năm cho một ít (bằng đầu que diêm) CuO.

Quan sát hiện tượng (khí, màu) và giải thích.

Thí nghiệm 3. Thử tính tan của AgCl

Điều chế AgCl như ở ống nghiệm thứ hai, gạn kết tủa (lọc thì tốt hơn) và thử tính tan của AgCl trong dung dịch HNO_3, dung dịch NH_3.



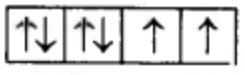
Hình 12 – Thí nghiệm điều chế HCl

Chương X

NHÓM OXI – LƯU HUỲNH

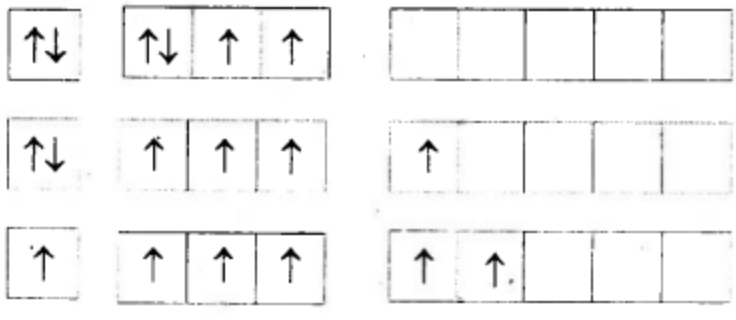
§1. MỘT VÀI ĐẶC ĐIỂM CỦA NHÓM VIA

Nhóm VIA gồm các nguyên tố oxi (O), lưu huỳnh (S), selen (Se), telu (Te) và poloni (Po, là nguyên tố phóng xạ). Nhóm này đôi khi được gọi là cancogen (xem bảng 5 trang 80).

Các cancogen có cấu hình electron lớp ngoài cùng là ns^2np^4 hay  nên có xu hướng thu thêm 2 electron để có cấu hình electron của khí hiếm gần nhất ns^2np^6 trở thành anion (có điện tích 2–). Khả năng thu electron giảm từ oxi đến poloni ; điều đó phù hợp với độ giảm độ âm điện : oxi (3,5) ; lưu huỳnh (2,5), selen (2,4), telu (2,1) và poloni (2,0).

Những hợp chất trong đó cancogen có số oxi hoá âm có thể mang bản chất liên kết ion (CaO , Na_2S ,...) hoặc cộng hoá trị (H_2O , H_2S , CS_2 ...). Tính phi kim giảm dần từ oxi đến poloni.

Trừ oxi, các cancogen khác như lưu huỳnh, telu khi bị kích thích thì các electron ở phân lớp p và phân lớp s có thể nhảy lên phân lớp d còn trống để tạo thành 4 hoặc 6 electron độc thân.



Trạng thái cơ bản :
2 electron độc thân.

Trạng thái kích thích 1 :
4 electron độc thân.

Trạng thái kích thích 2 :
6 electron độc thân.

Bảng 5. Một số tính chất của các nguyên tố nhóm VIA

Nguyên tố	Số hiệu nguyên tử	Dạng thù hình. Trạng thái tập hợp (ở 20^oC)	Màu	Nhiệt độ nóng chảy ^oC	Nhiệt độ sôi ^oC	Cấu hình electron lớp ngoài cùng	Bán kính nguyên tử Å	Bán kính ion X^{2-} Å	Năng lượng ion hoá eV	Độ âm điện
O	8	O_2 khí	không màu*	−218,8	−183,0	$2s^2 2p^4$	0,66	1,36	13,62	3,50
		O_3 khí								
		O_4 khí								
S	16	S_x rắn S_8**	vàng	112,8	444,6	$3s^2 3p^4$	1,04	1,82	10,36	2,60
		S_p rắn S_8	vàng nhạt	119,3						
Se	34	Se vô định hình	đỏ	217	685	$4s^2 4p$	1,17	1,93	9,75	2,50
		Se tinh thể	xám	217,6	688					
Te	52	Te tinh thể	trắng bạc	449,8	990	$5s^2 5p^4$	1,37	2,11	9,01	2,1

Chính vì vậy, oxi chỉ có thể tạo thành 2 liên kết cộng hoá trị (ứng với 2 electron độc thân) và liên kết cho nhận (ứng với cặp electron không phân chia) ; và như vậy lớp electron ngoài cùng của oxi chỉ có 8 electron là tối đa ; trái lại S, Se,... có thể có 4 hoặc 6 liên kết cộng hoá trị và lớp electron ngoài cùng có thể đạt tới giá trị 12.

Căn cứ vào độ âm điện, cấu hình electron và các hợp chất đã điều chế được của các cancogen, chúng ta có thể tổng kết số oxi hoá của cancogen như sau :

– Oxi có số oxi hoá dương (+1, +2) trong các hợp chất với flo : $\overset{+2}{O}F_2$, $O_2\overset{+1}{F_2}$ và số oxi hoá âm trong tất cả các hợp chất với các nguyên tố khác (−2 −1 $-\frac{1}{2}$ $-\frac{1}{3}$).

---

* Ở trạng thái lỏng, rắn có màu xanh.

** α - dạng tà phương, β - dạng đơn tà.

– Lưu huỳnh, selen có số oxi hoá âm (–2, –1) ví dụ : $\overset{-2}{Fe}\overset{}{S}$, $\overset{-1}{FeS_2}$; và các số oxi hoá dương +1, +2, +4, +6 ; ví dụ $\overset{+1}{S_2}\overset{+2}{O}$,SO (hai oxit này không bền), $\overset{+4}{SO_2}$ và $\overset{+6}{SO_3}$.

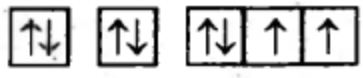
Các hợp chất với hiđro có công thức là H_2O, H_2S, H_2Se, H_2Te. Tính axit (điện li thành H^+) tăng từ H_2O tới H_2Te vì liên kết của hiđro với oxi là bền nhất, còn với telu là yếu nhất. Liên kết hiđro mạnh nhất, rõ rệt nhất ở H_2O còn ở H_2S, H_2Se, rất yếu, không đáng kể.

Các oxit và axit tương ứng điển hình là RO_2, RO_3 và H_2RO_3, H_2RO_4, Tính axit giảm từ lưu huỳnh đến telu, vì độ phân cực của liên kết H–O giảm dần.

§2. OXI

I- CẤU TẠO NGUYÊN TỬ, PHÂN TỬ

Oxi là nguyên tố có số thứ tự 8, thuộc nhóm VIA, chu kì 2 của bảng tuần hoàn. Cấu hình electron của nguyên tử oxi là $1s^2 2s^2 2p^4$ hoặc



Oxi trong tự nhiên gồm 3 đồng vị bền là $^{16}_{8}O$ (99,759%) $^{17}_{8}O$ (0,037%) và $^{18}_{8}O$ (0,204%). Ngoài ra oxi còn có 3 đồng vị phóng xạ nhân tạo $^{14}_{8}O$, $^{15}_{8}O$ và $^{19}_{8}O$. KLNT của oxi là 15,9994 đvC.

Trước đây, phân tử O_2 được mô tả theo công thức cấu tạo và công thức electron như sau :

$$O = O \qquad :\ddot{O}::\ddot{O}:$$

nghĩa là có 2 liên kết cộng hoá trị theo quy tắc "bát tử". Nhưng điều đó lại không phù hợp với các dữ liệu thực nghiệm như oxi lỏng, rắn bị nam châm hút nghĩa là trong phân tử phải có 2 electron độc thân (theo độ nhiễm từ). Do đó về sau người ta mô tả cấu tạo phân tử O_2 là :

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \text{ hoặc } :\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:$$

Nghĩa là hai nguyên tử O liên kết với nhau bằng một liên kết cộng hoá trị thông thường. Nhưng điều đó cũng chưa cho phép giải thích độ bền của liên kết trong phân tử O_2 rất lớn (năng lượng liên kết là 493,7 kJ/mol, trong khi đó năng lượng liên kết O–O chỉ khoảng 209 kJ/mol). Hiện giờ, cấu tạo của phân tử O_2 còn chưa được khẳng định chắc chắn, nó tồn tại dưới các dạng sau :

$$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \leftrightarrow :\ddot{O}::\ddot{O}: \leftrightarrow :\dot{O}:::\dot{O}:$$

hoặc $$:\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}-\dot{\underset{\cdot\cdot}{O}}: \leftrightarrow :\ddot{O}=\ddot{O}: \leftrightarrow :\dot{O}\equiv\dot{O}:$$

II- TÍNH CHẤT VẬT LÍ CỦA O_2

Oxi là chất khí không màu, không mùi, không vị, hơi nặng hơn không khí, tỉ khối của O_2 so với không khí bằng 1,1034. Oxi hoá lỏng ở $-182,98^oC$ (ở 760 mmHg) và hoá rắn ở $-218,7^oC$. Ở trạng thái lỏng, oxi có màu xanh da trời và ở trạng thái rắn có màu xanh đậm. Như đã nói ở trên, oxi lỏng và oxi rắn bị nam châm hút và theo độ nhiễm từ người ta suy ra phân tử oxi có khối lượng phân tử lớn hơn và có ít electron độc thân hơn do tạo thành một ít phân tử O_4.

Oxi tan rất ít trong nước, ở điều kiện thường 1 lít nước hoà tan được 0,031 lít O_2, còn ở 0^oC là 0,049 lít.

III- TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Oxi là một phi kim hoạt động mạnh. Độ âm điện của nó (3,5) chỉ thuạ flo (4,0). Do đó, trong tất cả các hợp chất (trừ với flo) oxi có số oxi hoá âm.

1. Tác dụng với kim loại

Oxi tác dụng với hầu hết kim loại thành oxit với bản chất liên kết ion. Đối với các kim loại hoạt động thì không đòi hỏi nhiệt độ, ví dụ : $2Li + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow Li_2O$, đặc

biệt oxi có thể tạo thành với các kim loại kiềm các peoxit, siêu peoxit, ví như K_2O_2, KO_2 và KO_3 trong đó oxi có số oxi hoá -1, $-\frac{1}{2}$ và $-\frac{1}{3}$. Còn với các kim loại kém hoạt động thì cần đốt nóng, ví dụ :

$$Cu + \frac{1}{2}O_2 \xrightarrow{t^o} CuO$$

Oxi không tác dụng trực tiếp với Au, Pt kể cả ở nhiệt độ cao. Đặc biệt Ag chỉ tác dụng với O_2 ở khoảng 200 – 250°C, ở nhiệt độ cao hơn Ag_2O bị phân huỷ.

2. Tác dụng với phi kim

Oxi tác dụng với nhiều phi kim tạo thành các hợp chất với các liên kết cộng hoá trị. Trừ photpho trắng hoạt động tác dụng với oxi ở nhiệt độ thường :

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$

Các phi kim khác chỉ tác dụng ở nhiệt độ cao hoặc có mặt chất xúc tác, ví dụ :

– Đối với cacbon : $C + O_2 \rightarrow CO_2$

và $C + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow CO$

Tuỳ theo loại cacbon (than vô định hình – than củi, than đá, kim cương) nhiệt độ cần thiết từ 300°C đến 800°C.

– Đối với hiđro : $H_2 + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow H_2O$

Phản ứng xảy ra khi có mặt chất xúc tác platin (bột) hoặc ở nhiệt độ trên 300°C.

– Đối với nitơ : $N_2 + O_2 \rightarrow 2NO$ và $2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$

3. Tác dụng với các hợp chất

Oxi tác dụng với rất nhiều loại hợp chất. Một số hợp chất tác dụng với oxi ở điều kiện thường, ví dụ :

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$O_2 + 4H^+ + 4I^- \rightarrow 2I_2 + 2H_2O$$

Khả năng đốt cháy của oxi rất lớn : hầu hết các hợp chất hữu cơ đều bị đốt cháy thành CO_2, H_2O, N_2, Cl_2, ..., ví dụ :

$$CH_4 + 3O_2 \rightarrow CO_2 + 2H_2O$$

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S + H_2O$$

$$\underset{\text{dư oxi}}{H_2S + \frac{3}{2}O_2} \rightarrow SO_2 + H_2O$$

Đặc biệt có một vài hợp chất khi cháy toả ra nhiều nhiệt. Ví dụ, axetilen :

$$C_2H_2 + \frac{5}{2}O_2 \rightarrow 2CO_2 + H_2O \qquad \Delta H = -1305 \text{ kJ.}$$

IV- VAI TRÒ VÀ ỨNG DỤNG CỦA OXI

Trước hết phải nói tới vai trò đặc biệt của oxi đối với sự sống của động thực vật. Oxi tham gia vào quá trình hô hấp của chúng ta ; oxi đốt cháy các chất gluxit (glucozơ), lipit (chất béo), protit (chất đạm), ... để cung cấp năng lượng cho sự sống của sinh vật ; oxi cũng đóng vai trò quan trọng trong việc oxi hoá các động, thực vật chết (thối, rữa) chuyển các hợp chất hữu cơ phức tạp thành CO_2, H_2O, N_2 ; để rồi các chất này lại tham gia vào vòng tuần hoàn của các nguyên tố trong tự nhiên.

Ứng dụng của oxi rất phong phú và đa dạng. Oxi kĩ thuật (90 - 98%) được dùng chủ yếu trong luyện kim (chế biến, cắt gọt,...), trong công nghiệp hoá chất (điều chế H_2SO_4, HNO_3,...), dùng tạo nhiệt độ cao (đốt hiđro, axetilen) ; trong y học dùng oxi cho những trường hợp bệnh nhân khó thở. Oxi lỏng được dùng làm nhiên liệu nổ trong các công trình phá nổ, trong động cơ tên lửa.

V- KHÔNG KHÍ VÀ VẤN ĐỀ Ô NHIỄM

Thành phần trung bình của không khí sạch (vùng gần biển) như sau :

Nitơ (N_2)	78,084% thể tích
Oxi (O_2)	20,947 –
Agon (Ar)	0,934 –
Cacbon đioxit (CO_2)	0,031 –
Neon (Ne)	0,0018 –
Heli (He)	0,0005 –
Kripton (Kr)	0,0001 –

Các khí khác như xenon (Xe), hiđro (H_2), metan (CH_4), ozon (O_3), lưu huỳnh đioxit (SO_2), nitơ đioxit, cacbon monoxit (CO),... có hàm lượng từ vết với 0,0001% thể tích.

Khối lượng riêng của không khí ở 0^oC và áp suất khí quyển là 1,2939 g/lít. Như vậy khối lượng phân tử trung bình là 28,98, lấy tròn là 29 đv C.

Điểm lí thú là thành phần % của nitơ, oxi và khí hiếm hầu như không thay đổi theo thời gian và không gian trên Trái Đất. Hàm lượng cacbon đioxit, hơi nước, bụi, lưu huỳnh đioxit thay đổi tuỳ theo vùng và điều kiện sinh hoạt (các trung tâm công nghiệp lớn, các thành phố lớn). Ở áp suất thường, không khí hoá lỏng ở -190^oC. Mặc dù vậy ta vẫn có thể giữ không khí lỏng khá lâu trong các bình Đioa (bình Dewar), bình 2 lớp chân không, kiểu bình đựng đá.

Không khí lỏng dùng để đóng rắn nhiều chất khí như CO_2 (tạo thành tuyết cacbonic), các kim loại để trong không khí lỏng trở nên "giòn dễ vỡ hơn", như Zn, Sn dễ tán thành bột.

Không khí bị ô nhiễm khi hàm lượng một số chất độc hại đối với con người vượt qua giới hạn cho phép. Một phần ô nhiễm do hoạt động của con người gây ra : cacbon monoxit CO do đốt cháy không hoàn toàn các nhiên liệu, đặc biệt các động cơ đốt trong ; cacbon đioxit (CO_2) do đốt cháy nhiên liệu, cháy rừng, v.v..., hiđrocacbon do đốt cháy không hết, do phân huỷ động, thực vật ; chì (Pb) do đốt cháy xăng chứa chì tetraetyl $Pb(C_2H_5)_4$, lưu huỳnh đioxit (SO_2) chủ yếu do đốt

cháy than, dầu mỏ, đặc biệt ở các nhà máy nhiệt điện, SO_2 bị oxi hoá thành SO_3 và từ đó tạo thành các sol (hạt sương mù) sunfat, và một số chất ô nhiễm khác.

Hiệu ứng lồng kính do các khí metan CH_4, cacbon đioxit CO_2 do hoạt động của con người gây ra có ảnh hưởng lớn tới nhiệt độ, thời tiết trên Trái Đất.

VI- ĐIỀU CHẾ OXI

Trong công nghiệp, nguồn oxi chủ yếu được lấy từ không khí. Trước hết làm sạch không khí khỏi bụi bặm, làm lạnh sơ bộ để loại CO_2 và hơi nước, sau đó được nén tới áp suất 150 atm và làm lạnh tới khoảng -190^oC để hoá lỏng và sau đó nâng nhiệt độ lên dần để lấy nitơ, rồi oxi. Thông thường người ta lấy thêm khí hiếm. Ngoài ra có thể điều chế oxi cùng với hiđro bằng phương pháp điện phân nước.

Trong phòng thí nghiệm ta có thể dùng phương pháp điện phân dung dịch NaOH với các điện cực niken. Để có oxi tinh khiết thì nhiệt phân $KMnO_4$:

$$2KMnO_4 \xrightarrow{t^o} K_2MnO_4 + MnO_2 + O_2\uparrow$$

Hoặc cho dung dịch $KMnO_4$ tác dụng với hiđropeoxit trong môi trường axit :

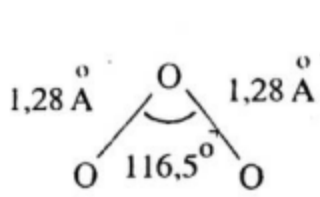
$$2KMnO_4 + 5H_2O_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + 2MnSO_4 + 5O_2\uparrow + 8H_2O$$

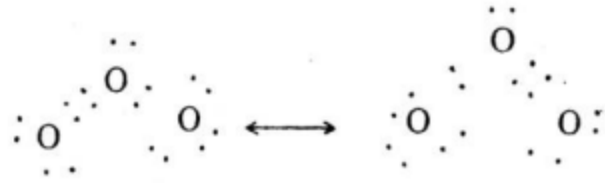
VII- OZON

Ngoài O_2, người ta còn tìm thấy một vài dạng thù hình khác của oxi mà phân tử gồm 3 nguyên tử O_3 còn gọi là ozon (trioxi) và O_4 (tetraoxi) trong đó ozon có ý nghĩa rất lớn đối với đời sống trên Trái Đất.

1. Cấu tạo phân tử

Phân tử O_3 gồm 2 liên kết O–O đồng nhất, tạo thành góc liên kết $116,5^o$; độ dài liên kết O–O là 1,28 $\overset{o}{A}$. Có thể mô tả phân tử O_3 theo công thức electron sau :





hoặc

2. Tính chất vật lí, hoá học

Ozon là chất khí màu xanh nhạt, mùi xốc đặc trưng (ta có thể nhận biết mùi đó khi cho tia lửa điện đi qua không khí chẳng hạn), trạng thái lỏng có màu xanh đậm, còn trạng thái rắn có màu xanh tím. Ozon nóng chảy ở $-192,7^{o}$ C và sôi ở $-111,9^{o}$C, nghĩa là cao hơn oxi O_2.

Ozon tan trong nước nhiều hơn oxi, do phân tử ozon có cực, ở 20^{o}C, độ tan là 0,57 g/lít nước.

Tính chất hoá học đặc trưng của ozon là không bền và có tính oxi hoá mạnh. Khi va chạm mạnh hoặc khi hấp thụ tia tử ngoại, ozon dễ bị phân huỷ thành oxi.

$$O_3 + h\nu \rightarrow O_2 + O$$

$$O_3 + O \rightarrow 2O_2$$

Ozon tác dụng với hầu hết các kim loại, phi kim, với các chất khử vô cơ, các hợp chất hữu cơ, ví dụ : để phân biệt O_2 và O_3 người ta dùng phản ứng oxi hoá KI :

$$O_3 + 2KI + H_2O \rightarrow I_2 + 2KOH + O_2$$

và sau đó nhận biết I_2 bằng hồ tinh bột.

3. Ozon trong tự nhiên. Điều chế, ứng dụng

Trong khí quyển gần Trái Đất, hàm lượng ozon rất nhỏ $10^{-6} - 10^{-7}$% (nằm dưới giới hạn cho phép là 10^{-5}%). Khi tăng độ cao, hàm lượng ozon tăng dần và đạt giá trị cực đại ở 20 - 30 km. Tổng lượng ozon được đánh giá theo bề dày lớp

ozon (tính theo đktc) là 0,4 – 0,6 cm. Hàm lượng ozon biến đổi theo vĩ tuyến, theo mùa. Phản ứng hoá học chủ yếu tạo ra ozon là :

$$O_2 + h\nu \rightarrow O + O$$

$$O_2 + O + (N_2) \rightarrow O_3 + (N_2)$$

Tầng ozon là tấm màn chắn các tia tử ngoại của Mặt Trời có hại cho sự sống trên Trái Đất. Vấn đề ***thủng*** tầng ozon do hoạt động của con người (thải vào vũ trụ một khối lượng khổng lồ CO_2, đặc biệt các khí freon dùng trong các máy làm lạnh) đang được sự quan tâm của nhiều nước, nhiều nhà bác học trên thế giới.

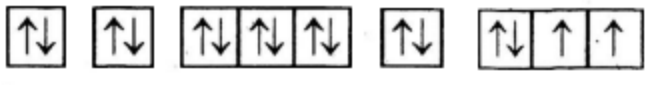
Ozon với hàm lượng rất nhỏ thì có lợi cho sức khoẻ con người, nhưng nếu vượt quá ngưỡng 10^{-5}% thì lại rất có hại.

Nhờ tính oxi hoá mạnh nên ozon được dùng vào mục đích sát trùng, làm sạch nước uống, tẩy trắng vải sợi ... Trong công nghiệp cũng như trong phòng thí nghiệm có thể điều chế ozon nhờ các máy phóng điện (ozonateur).

§3. LƯU HUỲNH

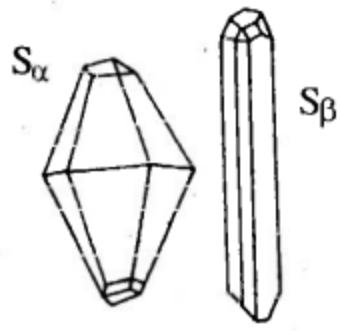
I- CẤU TẠO NGUYÊN TỬ, PHÂN TỬ VÀ TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Lưu huỳnh là nguyên tố có số thứ tự 16, thuộc nhóm VIA, chu kì 3 của bảng tuần hoàn. Cấu hình electron của nguyên tử lưu huỳnh là $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4$ hoặc



Lưu huỳnh trong tự nhiên gồm 4 loại đồng vị $^{32}_{16}S$ (95,0%), $^{33}_{16}S$ (0,76%), $^{34}_{16}S$ (4,22%) và $^{36}_{16}S$ (0,014%). Ngoài ra lưu huỳnh còn 3 đồng vị phóng xạ nhân tạo $^{31}_{16}S$, $^{35}_{16}S$ và $^{37}_{16}S$. KLNT của lưu huỳnh là 32,064 đvC.

Lưu huỳnh tồn tại ít nhất dưới hai dạng thù hình : lưu huỳnh dạng α (rhombic, S_α) là những tinh thể hình quả trám, màu vàng, bền ở nhiệt độ thường cho tới 95,6°C ;



Hình 13. Các dạng thù hình của lưu huỳnh

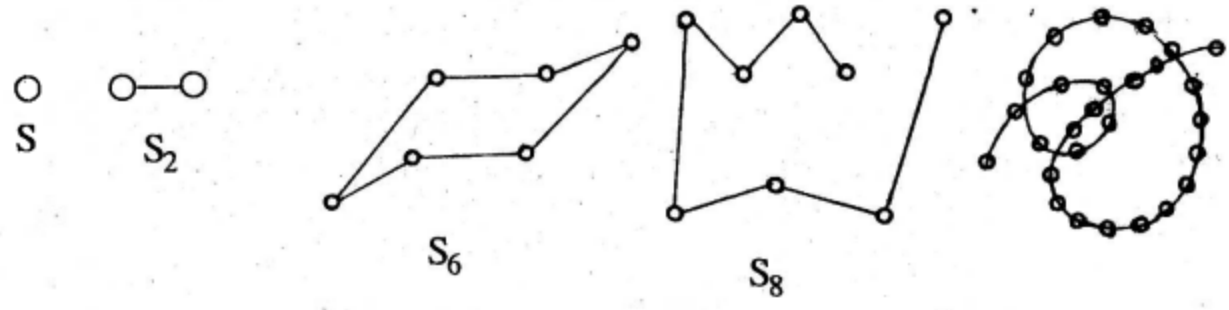
trên nhiệt độ này thì S_α chuyển thành lưu huỳnh dạng β (đơn tà, S_β) là những tinh thể hình kim màu vàng nhạt.

Sự biến đổi tính chất của lưu huỳnh theo nhiệt độ rất lí thú : nếu đun nóng từ từ lưu huỳnh S_α tới 112,8°C nó nóng chảy, chuyển thành chất lỏng màu vàng, khá linh động, tiếp tục đun tới khoảng 250°C nó trở thành chất lỏng rất sánh, quánh và có màu vàng nâu ; và trên 300°C thì chất lỏng lại trở thành linh động và cuối cùng đến 444,6°C thì lưu huỳnh sôi và bốc hơi màu vàng da cam.

Điều đó có thể giải thích như sau : dưới 160°C lưu huỳnh tồn tại dưới dạng phân tử gồm 8 nguyên tử đóng vòng S_8 ; trên 160°C vòng 8 cạnh bị mở ra và nguyên tử S liên kết lại với nhau thành chuỗi, xoắn lại làm cho chất lỏng bị quánh lại thành lưu huỳnh dẻo, ở nhiệt độ cao hơn mạch lưu huỳnh bị cắt ngắn dần cho tới nguyên tử S :

$$S_8(\text{khí}) \rightarrow S_6 \rightarrow S_4 \xrightarrow{1000^oC} S_2 \xrightarrow{2000^oC} S$$

Trên hình 14 mô tả các dạng phân tử lưu huỳnh.

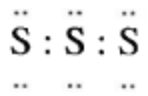


Hình 14. Các dạng phân tử lưu huỳnh

Như vậy ở điều kiện thường phân tử lưu huỳnh gồm 8 nguyên tử, S_8. Tuy nhiên để đơn giản khi viết phương trình phản ứng ta chỉ viết 1 nguyên tử S.

Ghi chú : Một xu hướng mới là viết phản ứng dưới dạng S_8 tương tự như P_4 và do đó khái niệm mol đối với lưu huỳnh phải ghi rõ mol nguyên tử S hay mol phân tử S_8.

Bản chất liên kết trong các phân tử lưu huỳnh là liên kết cộng hoá trị : một nguyên tử S liên kết với 2 nguyên tử S hai bên bằng 2 cặp electron chung



Các dạng thù hình của lưu huỳnh đều không tan trong nước, tan ít trong rượu etylic, nhưng tan tốt trong benzen, dầu hoả, dung môi tốt nhất của lưu huỳnh là cacbon đisunfua (CS_2).

II- TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Lưu huỳnh là một phi kim hoạt động (thua oxi), nó phản ứng trực tiếp với hầu hết các nguyên tố, trừ nitơ, iot, vàng, các kim loại platin và các khi hiếm. Trong các hợp chất, lưu huỳnh có tất cả các số oxi hoá từ –2 –1,... đến +4, +6. Trong các phản ứng hoá học, lưu huỳnh vừa thể hiện tính oxi hoá vừa thể hiện tính khử.

1. Tác dụng với kim loại

Đối với các kim loại hoạt động như kim loại kiềm, kiềm thổ thì lưu huỳnh tác dụng với chúng ở nhiệt độ thường.

$$2Na + S \rightarrow Na_2S$$

Đặc biệt đối với thuỷ ngân, lưu huỳnh cũng tác dụng ở nhiệt độ thường.

$$Hg + S \rightarrow HgS$$

Người ta lợi dụng tính chất này để khử Hg kim loại bị rơi vãi dưới dạng những hạt rất nhỏ bằng cách rắc bột S.

Đối với các kim loại khác cần đun nóng. Ví dụ :

$$Fe + S \xrightarrow{t^o} FeS$$

$$2Al + 3S \xrightarrow{t^o} Al_2S_3$$

Khi tác dụng với các kim loại, lưu huỳnh thể hiện tính oxi hoá.

2. Tác dụng với các phi kim

Ở 150 – 200°C, lưu huỳnh tác dụng với hiđro tạo thành hiđro sunfua :

$$H_2 + S \rightleftarrows H_2S$$

Phản ứng này có tính chất thuận nghịch, trên 350°C phản ứng xảy ra chủ yếu theo chiều nghịch, nghĩa là phân huỷ H_2S. Trong phản ứng này, lưu huỳnh thể hiện tính oxi hoá.

Ở 800 – 900°C, lưu huỳnh phản ứng với cacbon tạo thành cacbon đisunfua (CS_2).

Đối với các chất oxi hoá rất mạnh như flo thì lưu huỳnh tác dụng ở nhiệt độ thường tạo thành SF_6, còn với oxi thì cần đốt nóng tới 280°C, lúc đó tạo ra SO_2 :

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Đồng thời có tạo ra một ít SO_3

3. Tác dụng với hợp chất

H_2SO_4 đặc, nguội, HNO_3 loãng nguội không tác dụng với lưu huỳnh, còn nếu H_2SO_4 đặc, nóng hoặc HNO_3 đặc, nước cường toan oxi hoá S thành SO_4^{2-}. Ví dụ :

$$S + 6HNO_3\ (đặc) \xrightarrow{t^o} H_2SO_4 + 6NO_2\uparrow + 2H_2O$$

Lưu huỳnh tan trong các dung dịch kiềm nóng tạo thành các sunfua, sunfit, thiosunfat. Ví dụ :

$$3S + 6NaOH \xrightarrow{t^o} 2Na_2S + Na_2SO_3 + 3H_2O$$

III- TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN. ĐIỀU CHẾ. ỨNG DỤNG

Lưu huỳnh là một trong số ít nguyên tố được biết từ thời xa xưa, 2000 năm trước công nguyên. Hàm lượng lưu huỳnh trong vỏ Trái Đất là 5.10^{-2}% khối lượng, trong biển là 0,08 – 0,09%. Trong tự nhiên, lưu huỳnh có thể tồn tại dưới dạng tự do, thành mỏ lưu huỳnh, gồm các vùng núi lửa, cũng như trạng thái liên kết (hợp chất).

Các quặng có giá trị để điều chế lưu huỳnh là pirit FeS_2 các quặng ZnS, PbS, thạch cao $CaSO_4.2H_2O$. Ngoài ra lưu huỳnh có trong than đá, dầu mỏ. Trong cơ thể người, động vật, hàm lượng lưu huỳnh chiếm khoảng 0,8 – 2,4% khối lượng protit.

Trong công nghiệp, lưu huỳnh được khai thác từ mỏ lưu huỳnh, hoặc oxi hoá H_2S hoặc khử SO_2.

Gần 50% lưu huỳnh sản xuất ra trên thế giới được dùng để sản xuất axit sunfuric, 25% để điều chế sunfit, xenlulozơ, phần còn lại dùng để lưu hoá cao su ; một lượng đáng kể lưu huỳnh được dùng để sản xuất một vài loại thuốc chữa bệnh ngoài da hoặc để làm diêm.

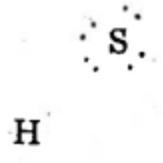
IV- CÁC HỢP CHẤT CỦA LƯU HUỲNH

Số hợp chất của lưu huỳnh rất nhiều, ở đây chỉ đề cập tới một vài hợp chất quan trọng và thông dụng nhất.

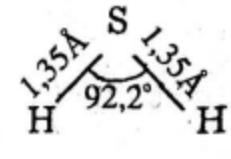
1. Đihiđro sunfua (H_2S) và các sunfua

a) Cấu tạo phân tử

Phân tử H_2S có cấu tạo tương tự như H_2O, nghĩa là nguyên tử lưu huỳnh tạo với 2 nguyên tử hiđro hai liên kết cộng hoá trị, góc liên kết H-S–H là 92,2°, độ dài liên kết S–H là 1,35 Å :



hay



b) Tính chất vật lí

Ở điều kiện thường, H_2S là một chất khí không màu, mùi trứng thối ; hoá lỏng ở –60,38°C và hoá rắn ở –85,6°C. Như vậy H_2S rất dễ bay hơi hơn so với nước, sở dĩ thế vì thực tế không tạo thành liên kết hiđro giữa các phân tử H_2S.

Độ tan của H_2S trong nước không lớn lắm, ở 20°C, 1 thể tích nước hoà tan được 2,9l thể tích H_2S (theo đktc), nồng độ dung dịch bão hoà H_2S khoảng

0,1 mol/l. H_2S tan tốt hơn trong dung môi hữu cơ. Khí H_2S rất độc, chỉ cần 0,05 mg H_2S trong 1 lít không khí đã gây ngộ độc, chóng mặt, nhức đầu, thậm chí chết nếu thở lâu khí H_2S.

c) Tính chất hoá học

– Tính axit : khi tan vào nước, H_2S phân li rất ít thành các ion hiđro sunfua và sunfua :

$$H_2S \rightleftarrows H^+ + HS^-$$

$$HS^- \rightleftarrows H^+ + S^{-2}$$

Với hằng số axit tương ứng là 6.10^{-8} và 10^{-14}. Như vậy axit sunfuhiđric H_2S là một axit yếu.

H_2S tác dụng với các dung dịch kiềm tạo thành muối trung hoà hoặc muối axit. Ví dụ :

$$H_2S + NaOH \rightarrow \underset{\text{natri hiđrosunfua}}{NaHS} + H_2O$$

$$H_2S + 2NaOH \rightarrow \underset{\text{natri sunfua}}{Na_2S} + 2H_2O$$

Đặc biệt H_2S tác dụng với các dung dịch muối cacbonat kim loại kiềm chỉ tạo ra muối hiđrocacbonat :

$$H_2S + Na_2CO_3 \rightarrow NaHCO_3 + NaHS$$

– Tính oxi hoá - khử

Axit H_2S và các muối của nó là những chất khử mạnh, vì vậy dung dịch H_2S để trong không khí bị đục do H_2S bị oxi hoá thành lưu huỳnh.

$$H_2S + \frac{1}{2}O_2 \rightarrow S\downarrow + H_2O$$

Khí H_2S có thể cháy trong không khí tạo thành SO_2.

$$H_2S + \frac{3}{2}O_2 \rightarrow SO_2 + H_2O$$

Hoặc S (khi thiếu oxi) như phản ứng trên.

Phản ứng với clo cũng tương tự :

$$H_2S + Cl_2 \rightarrow S\downarrow + 2HCl$$

Còn khi có mặt nước thì :

$$H_2S + 4Cl_2 + 4H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 8HCl$$

Hiđro sunfua tác dụng với các kim loại kiềm thành muối axit :

$$2K + 2H_2S \rightarrow 2KHS + H_2$$

Còn với các kim loại khác thì tạo thành muối sunfua. Đặc biệt H_2S khan không tác dụng với Cu, Ag, Hg, nhưng khi có mặt hơi nước thì lại tác dụng khá nhanh làm cho bề mặt các kim loại bị xám lại. Ví dụ các đồ vật bằng bạc để trong không khí bị ô nhiễm H_2S, bị đen xám vì :

$$4Ag + 2H_2S + O_2 \rightarrow \underset{\text{(đen)}}{2Ag_2S} + 2H_2O$$

d) Các sunfua

Axit sunfuhiđric tạo được nhiều loại muối sunfua rất có giá trị : hoặc là màu sắc đặc trưng như ZnS màu trắng, SnS_2, As_2S_3 màu vàng, MnS màu hồng, CuS, PbS, HgS, Ag_2S có màu đen, dùng để nhận biết các kim loại tương ứng ; hoặc các sunfua kim loại kiềm Na_2S, K_2S, kiềm thổ CaS, BaS dùng thuộc da, đặc biệt ZnS được dùng làm màn huỳnh quang (kể cả màn hình ti vi).

Vì độ tan của các sunfua khác nhau nên chúng được tạo thành ở các giá trị pH khác nhau. Đặc biệt các sunfua kim loại nặng kết tủa được trong môi trường axit nhờ độ tan rất bé.

Ví dụ :

$$H_2S + CuCl_2 \rightarrow CuS\downarrow + 2HCl$$

e) Điều chế H_2S

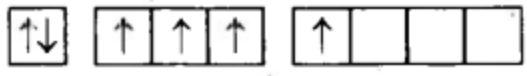
H_2S được hình thành trong tự nhiên do các chất protein bị thối rữa, trong một số suối nước nóng chứa H_2S với lượng rất nhỏ. Trong phòng thí nghiệm thì H_2S được điều chế từ FeS :

$$FeS + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2S\uparrow$$

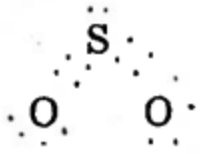
2. Lưu huỳnh đioxit (lưu huỳnh IV oxit, SO_2) **và axit sunfurơ** (H_2SO_3)

a) Cấu tạo phân tử

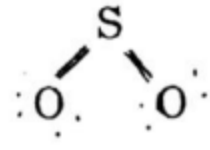
Như đã nói ở phần trước, khi bị kích thích, cấu hình electron ở lớp ngoài cùng của S có thể là :



Tức có 4 electron độc thân. Các electron này liên kết với 2 nguyên tử O bởi các liên kết cộng hoá trị như sau :



hoặc



Với góc liên kết $\widehat{OSO}$ là 119°, và độ dài S–O là 1,43 $\overset{o}{A}$. Điều đó nói lên các obitan của S bị lai hoá kiểu sp^2. Như vậy phân tử SO_2 phân cực.

b) Tính chất vật lí

Ở điều kiện thường, SO_2 là một chất khí có tỉ khối so với không khí là 2,2636, không màu, mùi rất xốc, gây ho, dưới áp suất thường thì hoá lỏng ở $-10,5^oC$ còn ở áp suất 4 – 5 atm thì hoá lỏng ở nhiệt độ thường ; SO_2 lỏng không màu, hoá rắn thành tinh thể trắng ở -75^oC.

SO_2 là một trong số ít khí tan tốt trong nước tạo thành axit sunfurơ H_2SO_3. Độ tan (% khối lượng) của SO_2 trong nước ở 20^oC là 9,61%, tức cứ 1 thể tích nước hoà tan được khoảng 38 thể tích SO_2.

c) Tính chất hoá học

– Tính axit : Khí SO_2 tác dụng với nước tạo thành axit sunfurơ :

$$SO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2SO_3 \rightleftarrows H^+ + HSO_3^- \rightleftarrows 2H^+ + SO_3^{2-}$$

Do đó SO_2 còn có tên gọi là anhiđrit sunfurơ. Axit H_2SO_3 là một axit yếu với $K_1 = 2.10^{-2}$ và $K_2 = 6.10^{-8}$; trong nước, tồn tại một lượng đáng kể SO_2 và nếu đun sôi dung dịch thì cân bằng ở trên có thể chuyển dịch hoàn toàn về phía trái, tức là đuổi hết SO_2 khỏi dung dịch.

H_2SO_3 tạo được 2 loại muối : muối trung hoà tức sunfit và muối axit tức hiđrosunfit (bisunfit). Ví dụ :

$$SO_2 + NaOH \rightarrow NaHSO_3$$

$$SO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_3 + H_2O$$

Chỉ có sunfit của kim loại kiềm là tan, sunfit của các kim loại khác thực tế không tan ; chỉ có hiđrosunfit kim loại kiềm tách được ở dạng tự do, các hiđrosunfit của kim loại khác chỉ tồn tại trong dung dịch.

Điểm đặc biệt là dung dịch nóng của Na_2SO_3 hoà tan bột lưu huỳnh thành natri thiosunfat :

$$Na_2SO_3 + S \xrightarrow{t^o} Na_2S_2O_3$$

Khí SO_2 axit H_2SO_3 và các muối của nó có một số ứng dụng trong cộng nghiệp : tẩy trắng tơ lụa, len, những vật liệu không chịu được tác dụng của các chất oxi hoá mạnh kiểu nước Gia - ven ; trong công nghiệp hoá dược ; trong công nghiệp điện ảnh,...

– Tính chất oxi hoá - khử :

Khi tác dụng với các chất oxi hoá mạnh như Cl_2, Br_2, $KMnO_4$,... thì SO_2 thể hiện là một chất khử, lúc đó S^{+4} bị oxi hoá thành S^{+6}. Ví dụ SO_2 làm mất màu nước brom (nâu đỏ) theo phản ứng :

$$Br_2 + 2H_2O + SO_2 \rightarrow 2HBr + H_2SO_4$$

Trái lại, khi tác dụng với các chất khử mạnh thì SO_2 lại đóng vai trò chất oxi hoá, lúc đó S^{+4} bị khử thành S^0.

Ví dụ : $SO_2 + 2H_2S \rightarrow 3S + 2H_2O$

Do đó SO_2 có thể tự oxi hoá khử (dị li) ; ví dụ khi cho SO_2 tác dụng với hơi nước ở 150°C, xảy ra phản ứng :

$$\overset{+4}{3SO_2} + 2H_2O \xrightarrow{150^oC} \overset{+6}{2H_2SO_4} + \overset{0}{S}$$

d) Điều chế

Trong công nghiệp, SO_2 được thu hồi như sản phẩm phụ khi đốt cháy các quặng sunfua của đồng, sắt, kẽm, ..., như $CuFeS_2$, CuS_2, FeS_2, ZnS. Ví dụ :

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2$$

Ngoài ra có thể đốt cháy trực tiếp lưu huỳnh :

$$S + O_2 \rightarrow SO_2$$

Trong phòng thí nghiệm, SO_2 được điều chế bằng cách cho dung dịch H_2SO_4 tác dụng với muối sunfit hoặc kim loại.

Ví dụ :

$$H_2SO_4 + Na_2SO_3 \rightarrow Na_2SO_4 + H_2O + SO_2\uparrow$$

$$Cu + 2H_2SO_{4\ đặc,\ nóng} \rightarrow CuSO_4 + 2H_2O + SO_2\uparrow$$

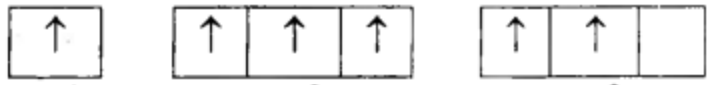
Để làm khô, cho SO_2 đi qua bình đựng H_2SO_4 đặc.

SO_2 là một khí độc được thải ra từ các vùng công nghiệp, nồng độ 0,03 – 0,05 mg SO_2 trong 1 lít không khí gây chảy nước mắt, ngứa họng, làm hại đường hô hấp. Nồng độ tối đa SO_2 trong không khí ở nơi sản xuất là 0,01 mg/l.

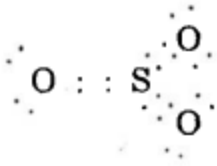
3. Lưu huỳnh trioxit (lưu huỳnh VI oxit, SO_3)

a) Cấu tạo phân tử

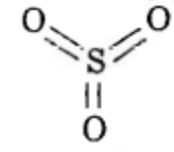
Trong phân tử SO_3, nguyên tử S ở trạng thái kích thích cao nhất, lớp ngoài cùng có 6 electron độc thân.



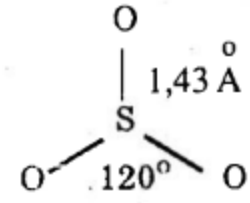
Mỗi cặp electron độc thân đó liên kết với một cặp electron của một nguyên tử O tạo thành liên kết đôi. Công thức electron của SO_3 là :



hoặc



Các góc liên kết trong SO_3 đều bằng nhau, bằng 120°C. Công thức đó chỉ đúng với SO_3 ở trạng thái khí, còn ở trạng thái rắn thì 3 phân tử liên kết lại với nhau.



Mặc dù các liên kết S–O là phân cực, nhưng do phân tử đối xứng nên phân tử SO_3 không phân cực.

b) Tính chất vật lí

Ở áp suất thường, SO_3 là chất khí không màu, hoá lỏng ở 44,5°C và hoá rắn ở 16,8°C (dạng α), ở 32,5°C (dạng β) và ở 62,2°C (dạng γ). Trong không khí SO_3 tác dụng ngay với hơi nước tạo thành sương mù.

SO_3 tan trong nước và trong dung dịch H_2SO_4 tan vô hạn.

c) Tính chất hoá học

– Tác dụng với nước : SO_3 tác dụng với H_2O tạo thành axit sunfuric H_2SO_4 nên nó còn có tên là anhiđrit sunfuric, phản ứng toả ra rất nhiều nhiệt.

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad \Delta H = -89{,}2 \text{ kJ}.$$

Vì vậy khi cho khí SO_3 vào nước thì nước sôi xèo xèo.

– Tác dụng với các oxit bazơ và bazơ : SO_3 tác dụng rất mạnh với các oxit bazơ và bazơ. Ví dụ :

$$CaO + SO_3 \rightarrow CaSO_4$$

d) Điều chế

Trong công nghiệp, người ta điều chế SO_3 từ SO_2 (xem phần điều chế H_2SO_4). Trong phòng thí nghiệm có thể nhiệt phân một số muối kim loại như sau :

$$Fe_2(SO_4)_3 \xrightarrow{450^oC} Fe_2O_3 + 3SO_3$$

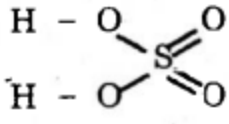
Hoặc dùng P_2O_5 hút nước của H_2SO_4

SO_3 chủ yếu được dùng để sản xuất axit sunfuric.

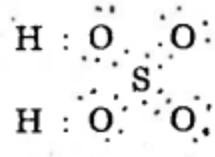
4. Axit sunfuric H_2SO_4

a) Cấu tạo phân tử

Ở nhiệt độ thường, axit sunfuric 100% là một chất lỏng sánh, các phân tử ở trạng thái liên hợp (do liên kết hiđro) tạo thành mạch. Khi đun nóng, các mạnh bị phá vỡ và đơn phân tử H_2SO_4 có công thức cấu tạo là :



Và công thức electron là



Trong phân tử H_2SO_4, nguyên tử S có hoá trị VI và số oxi hoá +6.

b) Tính chất vật lí

Axit sunfuric nguyên chất là chất lỏng không màu, sánh như dầu, không bay hơi, không mùi, hoá rắn ở 10,37°C. Điểm đặc biệt của axit sunfuric là nhiệt độ sôi phụ thuộc vào nồng độ dung dịch axit. Hỗn hợp đẳng phí (là hỗn hợp mà khi sôi thì thành phần lỏng và hơi giống nhau) gồm 98,3% H_2SO_4 và 1,7% H_2O có nhệt độ sôi cực đại là 338,8°C ; dung dịch càng loãng nhiệt độ sôi càng thấp, ví dụ dung dịch 10% sôi ở 102,0°C ; còn dung dịch 60% sôi ở 441,8°C.

Axit sunfuric có thể hoà tan vô hạn SO_3 tạo thành oleum. Hàm lượng SO_3 càng lớn, nhiệt độ sôi của axit càng giảm. Ví dụ H_2SO_4 104,5% (quy đổi SO_3 theo H_2SO_4) sôi ở 166,6°C, còn H_2SO_4 109% sôi ở 100,6°C.

Axit sunfuric đặc hút nước rất mạnh, đồng thời toả ra rất nhiều nhiệt. Nhiệt hoà tan 1 mol H_2SO_4 tới loãng vô cùng là 92 kJ.

Do đó khi muốn pha loãng H_2SO_4 đặc nhất thiết phải cho rất từ từ axit vào nước, chứ không được cho nước vào axit, lúc đó nước sôi, bắn tung toé gây tai nạn.

Axit sunfuric đặc thường dùng có nồng độ 98%, khối lượng riêng 1,84 g/ml. Axit không nguyên chất thường có màu vàng nâu do bị lẫn tạp chất, đặc biệt là các chất hữu cơ bị cháy thành than.

c) Tính chất hoá học

– Tính axit

H_2SO_4 là một đa axit, khi tan vào nước phân li theo 2 nấc :

$$H_2SO_4 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + HSO_4^-$$

$$HSO_4^- + H_2O \rightleftarrows H_3O^+ + SO_4^{2-}$$

Nấc thứ nhất phân li hoàn toàn, còn hằng số axit ứng với nấc thứ hai là $1,2.10^{-2}$.

Công thức oleum phụ thuộc vào hàm lượng SO_3. Công thức tổng quát là $H_2SO_4.nSO_3$. Ví dụ khi n = 1 ta có axit dạng $H_2S_2O_7$ (axit đisunfuric hay pirosunfuric).

H_2SO_4 tác dụng với các bazơ tạo thành muối axit hoặc muối trung hoà và nước. *Ví dụ :*

$$H_2SO_4 + NaOH \rightarrow NaHSO_4 + H_2O$$

$$H_2SO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2SO_4 + 2H_2O$$

H_2SO_4 tác dụng với các oxit bazơ, các muối của axit yếu hoặc axit mạnh nhưng với điều kiện tạo thành muối sunfat kết tủa :

$$MgO + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O$$

$$MgCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow MgSO_4 + H_2O + CO_2\uparrow$$

$$H_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow BaSO_4\downarrow + 2HCl.$$

– Tính oxi hoá khử

H_2SO_4 đặc (nhất là khi đun nóng) là một chất oxi hoá mạnh. Nó oxi hoá được cacbon thành CO_2, lưu huỳnh thành SO_2, oxi hoá HI, HBr thành I_2, Br_2 (nhưng không oxi hoá được HCl) :

$$C + 2H_2SO_4 \rightarrow CO_2\uparrow + 2SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$S + 2H_2SO_4 \rightarrow 3SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2HBr + H_2SO_4 \rightarrow Br_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$2HI + H_2SO_4 \rightarrow I_2 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

Khi đổ H_2SO_4 đặc vào một số chất hữu cơ như đường, tinh bột, ..., thì trước hết các chất này bị cháy "thành than" do H_2SO_4 hút nước.

$$C_{12}H_{22}O_{11} \xrightarrow[H_2SO_4\ đặc]{} 12C + 11H_2O$$

Và sau đó cacbon bị oxi hoá tiếp theo phản ứng ở trên. H_2SO_4 đặc tác dụng với bạc và các kim loại đứng trước bạc trong dãy thế điện hoá. Đối với kim loại kém hoạt động (đứng sau hiđro) thì H_2SO_4 chỉ bị khử tới SO_2, còn các kim loại hoạt động thì có thể đến S, H_2S.

Ví dụ :

$$Cu + 2H_2SO_{4\ đặc,\ nóng} \rightarrow CuSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$Zn + 2H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + SO_2\uparrow + 2H_2O$$

$$3Zn + 4H_2SO_4 \rightarrow 3ZnSO_4 + S\downarrow + 4H_2O$$

$$4Zn + 5H_2SO_4 \rightarrow 4ZnSO_4 + H_2S\uparrow + 4H_2O$$

Chú ý rằng axit sunfuric bị khử một phần bởi hiđro, do đó không được dùng H_2SO_4 đặc để làm khô H_2.

Đối với các dung dịch H_2SO_4 loãng thì các ion H^+ của H_2SO_4 đóng vai trò chất oxi hoá, do đó nó chỉ tác dụng với các kim loại đứng trước hiđro, không tác dụng được với C, S, HI, HBr. Ví dụ với Zn :

$$Zn + H_2SO_{4\ loãng} \rightarrow ZnSO_4 + H_2\uparrow$$

H_2SO_4 đặc, nguội không tác dụng với Al, Fe, còn H_2SO_4 đặc, nóng tác dụng với Al, Fe tạo thành $Al_2(SO_4)_3$, $Fe_2(SO_4)_3$. Nhớ rằng dung dịch H_2SO_4 loãng tác dụng với Fe tạo ra $FeSO_4$ và H_2.

d) Các muối của axit sunfuric

Axit sunfuric tạo được hai loại muối : muối trung hoà (sunfat) và muối axit (hiđrosunfat, bisunfat).

Các muối sunfat tan tốt, trừ $BaSO_4$, $SrSO_4$ và $PbSO_4$ thực tế không tan. $CaSO_4$ tan ít. Tích số tan của chúng là $T_{BaSO_4} = 1{,}1.10^{-10}$; $T_{SrSO_4} = 3{,}2.10^{-7}$; $T_{PbSO_4} = 1{,}6.10^{-6}$ và $T_{CaSO_4} = 1{,}3.10^{-4}$. Các muối sunfat quan trọng nhất là :

– Na_2SO_4 khan dùng nấu thuỷ tinh ; tinh thể $Na_2SO_4.10H_2O$ (còn gọi là muối Glauber).

– $MgSO_4$ có trong nước biển, được dùng làm thuốc xổ.

– $(NH_4)_2SO_4$ là một loại phân đạm.

– $CuSO_4$ khan màu trắng, còn $CuSO_4.5H_2O$ có màu xanh ; lợi dụng tính chất này để nhận biết vết nước trong xăng dầu, benzen, ... Dung dịch $CuSO_4$ loãng được dùng để trừ sâu và khử trùng các hạt giống trước khi gieo.

– $CaSO_4$: Trong tự nhiên ta gặp nó dưới dạng khoáng vật gọi là thạch cao $CaSO_4.2H_2O$. Khi đun nóng tới 150 – 170°C, thạch cao mất 3/4 nước kết tinh và trở thành thạch cao nung nhỏ lửa hoặc alebat (thạch cao mịn) $2CaSO_4.H_2O$. Nếu nhào alebat với nước ta được khối nhão, sau đó rắn lại thành dạng $CaSO_4.2H_2O$, lợi dụng tính chất này người ta đúc các tượng thạch cao, và làm bột bó xương gãy.

Nếu nung thạch cao ở nhiệt độ cao hơn ta thu được thạch cao khan.

Thạch cao là một nguyên liệu quan trọng để sản xuất xi măng.

Các muối hiđrosunfat dạng rắn chỉ có hiđrosunfat kim loại kiềm. Đặc biệt $PbSO_4$ tan trong H_2SO_4 đặc thành muối $Pb(HSO_4)_2$.

e) Nhận biết axit sunfuric và các muối sunfat

Thuốc thử tốt nhất là các muối bari tan như $BaCl_2$, vì nó tạo với ion SO_4^{2-} kết tủa trắng không tan trong các axit, kể cả axit mạnh :

$$Ba^{2+} + SO_4^{2-} \rightarrow BaSO_4\downarrow \text{ trắng}$$

g) Ứng dụng và sản xuất H_2SO_4

Axit sunfuric chủ yếu được dùng để sản xuất phân bón, do đó trong công nghiệp người ta xây dựng các tổ hợp sản xuất H_2SO_4 và phân bón supephotphat và uamoni sunfat. Axit sunfuric được dùng để điều chế các axit và các muối vô cơ khác như muối của axit clohiđric, nitric, photphoric, nhiều hợp chất hữu cơ như phẩm nhuộm, chất tẩy rửa tổng hợp,... Axit sunfuric còn được dùng trong công nghiệp dầu mỏ, luyện kim, dược phẩm.

Axit sunfuric là một trong những hoá chất cơ bản quan trọng nhất của công nghiệp hoá học vì lượng tiêu thụ rất lớn (hơn 100 triệu tấn năm trên toàn thế giới), các nguồn nguyên liệu phong phú và giá thành rẻ.

Trước đây H_2SO_4 được sản xuất theo phương pháp nitro hoá : dùng NO_2 oxi hoá SO_2 khi có mặt nước :

$$SO_2 + NO_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + NO$$

Khí NO lại tác dụng với oxi không khí thành NO_2 và quá trình lại tiếp diễn.

Ngày nay axit sunfuric được sản xuất theo phương pháp tiếp xúc. Nguyên tắc của nó là oxi hoá SO_2 bằng O_2 khi có mặt chất xúc tác V_2O_5 :

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 \qquad \Delta H = -197 \text{ kJ}$$

Sau đó cho SO_3 hợp nước : $SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4$

Quy trình sản xuất H_2SO_4 trong công nghiệp gồm các giai đoạn sau :

– Sản xuất SO_2

Nguồn SO_2 lấy từ việc đốt các quặng sunfua như pirit FeS_2, $CuFeS_2$, ZnS ... Ví dụ :

$$4FeS_2 + 11O_2 \rightarrow 2Fe_2O_3 + 8SO_2\uparrow$$

Nếu nguyên liệu đem đốt là pirit thì SO_2 thu được chứa nhiều hợp chất có hại (các hợp chất của asen, photpho) làm "đầu độc" chất xúc tác, nên phải lọc hết bụi bằng tháp lọc điện (gồm các lưới kim loại tích điện dương và dây dẫn tích điện âm ; thế hiệu rất lớn, khoảng 50 000 von), lúc đó các hạt bụi bị tích điện âm và bị hút bởi tấm lưới kim loại và làm khô.

Nếu SO_2 được điều chế bằng cách đốt lưu huỳnh thì không cần qua giai đoạn làm sạch.

Một lượng lớn SO_2 lấy được từ các khí lò khi đốt cháy than đá chứa lưu huỳnh. Một lượng đáng kể SO_2 lấy từ thạch cao :

$$2CaSO_4 \xrightarrow{1400^oC} 2CaO + 2SO_2\uparrow + O_2\uparrow$$

Nhớ rằng khi nung thạch cao với hỗn hợp Fe_2O_3, Al_2O_3, SiO_2 theo tỉ lệ thích hợp ta thu được xi măng.

– Sản xuất SO_3

Hỗn hợp lưu huỳnh đioxit (SO_2) và không khí sau khi đã làm sạch được đốt nóng nhờ khí thoát ra từ tháp tiếp xúc, sau đó được đưa vào tháp tiếp xúc. Sự oxi hoá SO_2 thành SO_3 xảy ra trên chất xúc tác (V_2O_5) toả ra một lượng nhiệt lớn.

$$2SO_2 + O_2 \rightleftarrows 2SO_3 \qquad \Delta H = -197 \text{ kJ}$$

Thông thường lượng O_2 dư nên cân bằng chuyển dịch về phía phải. Ở khoảng 350 – 400°C, hiệu suất chuyển SO_2 thành SO_3 đạt 95 – 97%.

– Sản xuất H_2SO_4

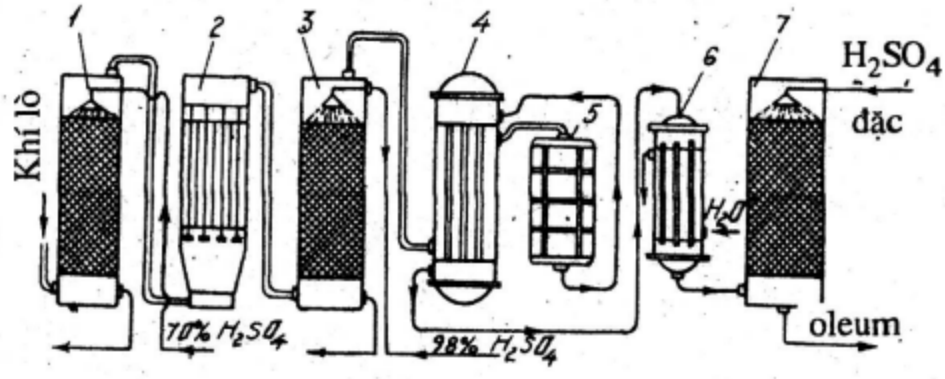
Về nguyên tắc, có thể cho SO_3 từ tháp tiếp xúc đi ra (sau khi trao đổi nhiệt với hỗn hợp SO_2 và không khí) hấp thụ nước để tạo thành H_2SO_4 :

$$SO_3 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 \qquad \Delta H = -89{,}2 \text{ kJ}$$

Nhưng vì phản ứng này toả nhiều nhiệt làm nước bay hơi tạo với SO_3 những giọt nhỏ H_2SO_4 như sương mù khó lắng xuống, nên người ta không dùng nước mà dùng dung dịch H_2SO_4 96 – 98% để hấp thụ SO_3 thành oleum có công thức tổng quát $H_2SO_4.nSO_3$. (xem phần tính chất của H_2SO_4)

Axit sunfuric sản xuất ra thường chứa 18 – 20% SO_3 tự do. Từ đây người ta pha thành các dung dịch H_2SO_4 nồng độ khác nhau.

Hình 15 là sơ đồ sản xuất H_2SO_4 theo phương pháp tiếp xúc



Hình 15 – 1. Lò đốt pirit. 2. Tháp lọc điện. 3. Tháp rửa. 4. Tháp lọc điện ướt. 5. Tháp sấy – trao đổi nhiệt. 6. Tháp tiếp xúc. 7. Tháp hấp thụ oleum.

Vấn đề an toàn lao động khi sản xuất axit sunfuric cần được lưu ý : hàm lượng SO_2 và các khí độc khác ; axit đặc làm cháy bỏng da ; vấn đề điện cao thế.

Khi bị bỏng H_2SO_4 đặc, cần rửa ngay chỗ bỏng bằng vòi nước mạnh, sau đó tẩm ướt bằng dung dịch soda 5%.

BÀI TẬP

§1. Một vài đặc điểm của nhóm VIA

10.1. Trong nhóm VIA, đi từ oxi tới telu, những tính chất sau đây biến đổi như thế nào ? Giải thích.

– Bán kính nguyên tử.

– Độ âm điện.

– Tính kim loại.

– Các axit có công thức chung H_2X (trong đó X là các nguyên tố nhóm VIA).

10.2. Hãy kể mỗi loại một hợp chất trong đó oxi có số oxi hoá –2, –1, +1, +2 và lưu huỳnh có số oxi hoá –2, –1, +2, +4, +6.

Viết công thức cấu tạo và công thức electron của các hợp chất trong đó oxi có số oxi hoá –1 và lưu huỳnh có số oxi hoá –2.

10.3. Viết công thức cấu tạo và công thức electron của SF_6. Cho biết các liên kết S–F đều đồng nhất và góc liên kết $\widehat{F-S-F}$ đều bằng 90, hãy viết mô hình phân tử của SF_6.

10.4. Cho dãy các axit H_2SO_4, H_2SeO_4, H_2TeO_4. Hỏi độ mạnh của các axit tăng dần hay giảm dần, tại sao ?

10.5. Hãy giải thích tại sao ở nhiệt độ thường H_2S (M = 34 g/mol), H_2Se (M = 81 g/mol), H_2Te (M = 129,6 g/mol) là chất khí, còn H_2O (M = 18) lại là chất lỏng.

§2. Oxi

10.6. Cho biết trong phân tử O_2 có 2 electron độc thân, còn trong phân tử O_4 thì không có, viết công thức electron của O_2 và O_4.

10.7. Viết công thức cấu tạo và công thức electron của CO, có thể xem cacbon và oxi hoá trị III được không ?

10.8. Viết công thức electron của các ion O^{2-}, O_2^{2-}, O_2^-.

10.9. Phân biệt O_2 và O_3 bằng phương pháp hoá học.

Trong một bình kín dung tích không đổi V, chứa O_2 và O_3 ở áp suất P_1, nhiệt độ T_1. Nung nóng bình một thời gian để phân huỷ hoàn toàn O_3 thành O_2 rồi đưa nhiệt độ bình về nhiệt độ T_1, áp suất trong bình lúc này là P_2. Lập biểu thức tính % O_3 trong hỗn hợp đầu theo P_1, P_2.

10.10. Hãy nêu các ứng dụng chủ yếu của oxi và ozon.

10.11. Ozon là một chất oxi hoá mạnh, hãy viết các phương trình hoá học khi cho ozon tác dụng với :

a) I^- thành I_2 trong môi trường trung tính.

b) I^- thành I_2 trong môi trường axit.

c) Lưu huỳnh thành axit sunfuric (môi trường ẩm).

10.12. Nếu thu gom tất cả ozon có trong khí quyển thì chỉ đủ phủ bề mặt Quả Đất một lớp dày 0,3 cm. Tính tổng số phân tử ozon có trong khí quyển, với giả thiết ozon ở đktc (gợi ý : công thức tính bề mặt hình cầu $S = 4\pi R^2$).

10.13. Hỗn hợp khí A gồm O_2 và O_3 có tỉ khối so với H_2 bằng 20. Để đốt cháy hoàn toàn V lít metan cần 2,8 lít hỗn hợp A. Tính V, biết các thể tích khí được đo ở đktc.

10.14. Bằng cách nào có thể điều chế được O_2 từ dung dịch NaOH, từ dung dịch H_2SO_4, từ dung dịch $KMnO_4$, từ $KMnO_4$ rắn, và từ hỗn hợp N_2, CO_2, O_2 ?

10.15. Khí nitơ bị lẫn một ít tạp chất là oxi. Hãy kể ít nhất 3 chất có thể dùng để loại oxi, viết phương trình hoá học .

§3. Lưu huỳnh

10.16. Viết các phương trình hoá học khi cho lưu huỳnh tác dụng (ở nhiệt độ thích hợp) với Na, Fe, Al và khi cho các sunfua thu được hoà tan vào nước.

10.17. Tại sao những vật bằng bạc bị xám đen khi để trong không khí bị ô nhiễm H_2S ? Viết phương trình hoá học.

10.18. Viết công thức electron của các chất : SO_2, S_2O, SO_3 biết rằng trong phân tử của chúng không có electron độc thân.

10.19. Dung dịch A chứa các ion : Na^+, Cu^{2+}, Ag^+, Al^{3+}, Mg^{2+}. Cho dung dịch A tác dụng với HCl dư được kết tủa B và dung dịch C. Cho khí H_2S sục qua dung dịch C được kết tủa D và dung dịch E. Thêm NH_3 vào dung dịch E được kết tủa F và dung dịch G. Thêm $(NH_4)_2CO_3$ vào dung dịch G được kết tủa H.

Viết các phương trình hoá học dưới dạng ion.

10.20. Biết nhiệt độ sôi của cacbon đisunfua CS_2 là 46,20°C, hằng số nghiệm sôi của nó là 2,37. Hoà tan 5,12 gam lưu huỳnh vào 100 g CS_2 thì nhiệt độ sôi của dung dịch là 46,67°C. Tính khối lượng phân tử của lưu huỳnh và xác định một phân tử lưu huỳnh gồm mấy nguyên tử S.

10.21. Ở 900°C, tỉ khối hơi lưu huỳnh so với không khí bằng 2,207. Hỏi một phân tử lưu huỳnh ở trạng thái hơi (ở 900°C) gồm mấy nguyên tử.

10.22. Lấy các ví dụ để minh hoạ các chất sau đây đóng vai trò chất oxi hoá hay chất khử trong các phản ứng hoá học : S, H_2S, SO_2, H_2SO_3.

10.23. Một đặc điểm lí thú của lưu huỳnh là một số hợp chất của lưu huỳnh hoà tan (tác dụng) được với lưu huỳnh, ví dụ :

$$Na_2S + S \rightarrow Na_2S_2$$

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3.$$

Viết công thức cấu tạo và công thức electron của Na_2S_2, Na_2SO_3 và $Na_2S_2O_3$.

10.24. Cho khí clo sục qua 200 ml dung dịch KI tới dư. Để phản ứng hết với lượng I_2 thoát ra, cần dùng 25 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1 M. Tính nồng độ mol của dung dịch KI ban đầu.

10.25. Mỗi ngày nhà máy sản xuất 100 tấn H_2SO_4 98%. Hỏi mỗi ngày nhà máy tiêu thụ bao nhiêu tấn tinh quặng pirit chứa 96% FeS_2 và hiệu suất điều chế H_2SO_4 là 90% ?

10.20. Biết nhiệt độ sôi của cacbon đisunfua CS_2 là 46,20°C, hằng số nghiệm sôi của nó là 2,37. Hoà tan 5,12 gam lưu huỳnh vào 100 g CS_2 thì nhiệt độ sôi của dung dịch là 46,67°C. Tính khối lượng phân tử của lưu huỳnh và xác định một phân tử lưu huỳnh gồm mấy nguyên tử S.

10.21. Ở 900°C, tỉ khối hơi lưu huỳnh so với không khí bằng 2,207. Hỏi một phân tử lưu huỳnh ở trạng thái hơi (ở 900°C) gồm mấy nguyên tử.

10.22. Lấy các ví dụ để minh hoạ các chất sau đây đóng vai trò chất oxi hoá hay chất khử trong các phản ứng hoá học : S, H_2S, SO_2, H_2SO_3.

10.23. Một đặc điểm lí thú của lưu huỳnh là một số hợp chất của lưu huỳnh hoà tan (tác dụng) được với lưu huỳnh, ví dụ :

$$Na_2S + S \rightarrow Na_2S_2$$

$$Na_2SO_3 + S \rightarrow Na_2S_2O_3.$$

Viết công thức cấu tạo và công thức electron của Na_2S_2, Na_2SO_3 và $Na_2S_2O_3$.

10.24. Cho khí clo sục qua 200 ml dung dịch KI tới dư. Để phản ứng hết với lượng I_2 thoát ra, cần dùng 25 ml dung dịch $Na_2S_2O_3$ 0,1 M. Tính nồng độ mol của dung dịch KI ban đầu.

10.25. Mỗi ngày nhà máy sản xuất 100 tấn H_2SO_4 98%. Hỏi mỗi ngày nhà máy tiêu thụ bao nhiêu tấn tinh quặng pirit chứa 96% FeS_2 và hiệu suất điều chế H_2SO_4 là 90% ?

10.26. Để trung hoà 0,826 gam oleum cần dùng 100 ml dung dịch NaOH 0,175 M. Tính tỉ lệ số mol giữa SO_3 và H_2SO_4 trong mẫu oleum đó, tức tìm công thức của oleum.

10.27. Trộn m gam bột sắt với p gam bột lưu huỳnh rồi nung ở nhiệt độ cao (không có mặt oxi). Hoà tan hỗn hợp thu được sau khi nung bằng dung dịch HCl dư được chất rắn A, dung dịch B và khí C. Chất rắn A nặng 0,8 g ; khí C có tỉ khối so với H_2 bằng 9. Cho khí C từ từ qua dung dịch $Pb(NO_3)_2$ thấy tạo thành 23,9 g kết tủa.

c) Cho dung dịch H_2SO_4 loãng tác dụng với các chất : Zn, Cu, CuO. Quan sát hiện tượng xảy ra.

d) Cho H_2SO_4 đặc tác dụng với Cu khi đun nóng. SO_2 rất độc nên cần làm thí nghiệm trong tủ hốt.

Thí nghiệm 2. Khảo sát sự tạo thành một vài muối sunfua

Dùng bình kíp để điều chế H_2S : Cho dung dịch HCl từ từ vào FeS (H_2S rất độc nên phải làm trong tủ hốt). Sau đó sục khí H_2S (rất từ từ, từng bong bóng) lần lượt qua các dung dịch $Pb(NO_3)_2$, $CuCl_2$, $SnCl_2$, $CdSO_4$. Quan sát màu của các kết tủa.

Ghi chú : Có thể thay H_2S bằng dung dịch Na_2S.

Thí nghiệm 3. Nghiên cứu tốc độ phản ứng

Lấy phản ứng phân huỷ $Na_2S_2O_3$ bằng axit clohiđric :

$$Na_2S_2O_3 + 2HCl \rightarrow 2NaCl + S + SO_2 + H_2O$$

Quan sát tốc độ phản ứng theo hàm lượng S thoát ra làm dục dung dịch.

a) Thay đổi nồng độ dung dịch HCl : rất loãng, loãng, đặc.

b) Thay đổi nhiệt độ : để nguội, đun nhẹ 30 – 40°C , đun nóng mạnh hơn 70 – 80°C .

Ghi chú : Nếu có điều kiện thử tính chất làm mất màu nước brom của SO_2.

Chương XI

NHÓM NITƠ - PHOTPHO

§1. CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM VA

Nhóm VA trong bảng tuần hoàn gồm các nguyên tố nitơ (N), photpho (P), asen (As), antimon (Sb) và bitmut (Bi).

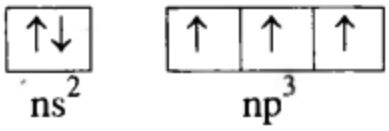
Một số tính chất của các nguyên tố trong nhóm được liệt kê trong bảng sau đây :

Bảng 6. Một số tính chất của các nguyên tố nhóm VA

Nguyên tố	Số hiệu nguyên tử	Trạng thái tập hợp ở 20^oC, 1at	Màu	Nhiệt độ nóng chảy (^oC)	Bán kính nguyên tử (Å)	Cấu hình electron	Năng lượng ion hoá (kJ/mol)	Độ âm điện
N	7	khí	không	–210	0,70	$2s^2 2p^3$	1402	3.1
P	15	rắn	trắng, đỏ	44 (trắng)	1,10	$3s^2 3p^3$	1012	2.1
As	33	rắn	vàng, xám	814	1,21	$4s^2 4p^3$	947	2.1
Sb	51	rắn	vàng, xám	631	1,41	$5s^2 5p^3$	834	19
Bi	83	rắn	xám	271	1,46	$6s^2 6p^3$	703	18

Nhận xét :

1. *Cấu hình electron.* Các nguyên tố nhóm VA đều đặc trưng bằng cấu hình electron lớp ngoài cùng ns^2np^3



Với cấu hình electron đó, có thể thấy được rằng các nguyên tố trong nhóm có nhiều trạng thái oxi hoá :

– Trạng thái oxi hoá – 3 khi tạo thành hợp chất ion với các kim loại điển hình (Mg_3N_2, Ca_3P_2,...) hoặc khi tạo thành hợp chất cộng hoá trị với hiđro (NH_3, PH_3...)

8B-TLKCHO10-T2

– Trạng thái oxi hoá + 3, + 5 khi tạo thành hợp chất cộng hoá trị với flo, oxi (NF_5, PF_5, N_2O_3, N_2O_5, P_2O_3, P_2O_5,...).

2. *Sự biến đổi tính chất trong nhóm* tuân theo quy luật chung :

Theo chiều từ trên xuống dưới, bán kính nguyên tử tăng dần, tính phi kim giảm dần (độ âm điện giảm) đồng thời tính kim loại tăng dần (năng lượng ion hoá giảm).

Trong nhóm, nitơ và photpho là những phi kim, vì vậy các oxit của nitơ và photpho (NO_2, N_2O_5, P_2O_5,...) là những oxit axit, hiđroxit của chúng là những axit (HNO_3, H_3PO_4,...).

Asen có tính phi kim trội hơn tính kim loại, vì vậy oxit của asen (As_2O_3) là oxit lưỡng tính trong đó tính axit trội hơn tính bazơ.

Antimon có tính phi kim yếu hơn tính kim loại vì vậy oxit của nó (Sb_2O_3) là oxit lưỡng tính, trong đó tính bazơ trội hơn tính axit.

Còn nguyên tố cuối nhóm là bitmut đã là một kim loại, oxit của nó (Bi_2O_3) là oxit bazơ.

§2. NITƠ

Cấu hình electron $1s^2 2s^2 2p^3$

$2s^2$ $2p^3$

Nguyên tố nitơ tự nhiên là hỗn hợp của hai đồng vị $^{14}_{7}N$ và $^{15}_{7}N$ với tỉ lệ 272 : 1.

Phân tử nitơ gồm hai nguyên tử liên kết với nhau bằng ba liên kết cộng hoá trị N ⁝⁝ N hay N ≡ N (liên kết ba), năng lượng liên kết là 946 kJ/mol.

I – TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Nitơ, N_2 là một khí không màu, không mùi, không vị, chiếm khoảng 75% về khối lượng và 78% về thể tích không khí. Nitơ tan rất ít trong nước, ở nhiệt độ thường, 1 lít nước chỉ hoà tan được 23 ml nitơ. Nitơ hoá lỏng ở -196^oC và hoá rắn ở -210^oC. Nó không duy trì sự cháy và sự hô hấp.

II – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Vì có liên kết ba với năng lượng liên kết lớn nên phân tử nitơ rất bền, chỉ ở nhiệt độ rất cao mới phân li thành nguyên tử. Do vậy, ở nhiệt độ thường N_2 khá trơ về mặt hoá học, nhưng ở nhiệt độ cao, nitơ trở nên hoạt động hơn và có thể tác dụng với nhiều chất khác.

1. Tác dụng với kim loại

Ở nhiệt độ cao, nitơ tác dụng trực tiếp với nhiều kim loại hoạt động tạo ra những nitrua kim loại.

Ví dụ : $N_2 + 3Mg \xrightarrow{600^oC} Mg_3N_2$

magie nitrua

Các nitrua kim loại là những tinh thể ion, trong đó có ion âm nitrua N^{3-} và các ion dương kim loại.

2. Tác dụng với hiđro

Ở nhiệt độ cao, áp suất lớn và có xúc tác, nitơ tác dụng trực tiếp với hiđro tạo thành amoniac, NH_3 là một hợp chất cộng hoá trị trong đó nitơ thể hiện số oxi hoá –3.

$$N_2 + 3H_2 \xrightarrow[xt]{t^o, p} 2NH_3$$

3. Tác dụng với oxi

Ở nhiệt độ rất cao, nitơ tác dụng trực tiếp với oxi tạo ra nitơ oxit

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{hồ quang điện}} 2NO$$

Ngoài ra nitơ còn có một số oxit khác như N_2O (đinitơ oxit) ; N_2O_3 (đinitơ trioxit) ; NO_2 (nitơ đioxit) ; N_2O_5 (đinitơ pentaoxit), trong đó nitơ có số oxi hoá từ +1 đến +5.

4. Đối với các phi kim khác

Nitơ tạo thành hợp chất với hầu hết các phi kim khác như : NCl_3, NF_5, NC_5,... nhưng thường không có phản ứng trực tiếp.

III – TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN – ĐIỀU CHẾ – ỨNG DỤNG

Mặc dù ở trạng thái tự do, nitơ rất phong phú, nhưng chỉ có một lượng rất nhỏ hợp chất của nitơ tồn tại trong vỏ Trái Đất và tất cả các sinh vật đều chứa nitơ. Trong số các hợp chất vô cơ của nitơ thì đứng hàng đầu là KNO_3 và $NaNO_3$. Hầu hết các mỏ $NaNO_3$ tập trung ở Chilê (Nam Mĩ).

Trong công nghiệp, người ta điều chế nitơ bằng cách hạ nhiệt độ xuống rất thấp để hoá lỏng không khí. Sau đó nâng dần nhiệt độ lên tới -196^oC thì nitơ sôi và bay lên, còn lại oxi vì nó có nhiệt độ sôi cao hơn (-183^oC). Phương pháp đó gọi là cất phân đoạn không khí lỏng.

Nitơ thu được bằng phương pháp này còn lẫn oxi, agon và hơi nước.

Người ta phải tinh chế bằng cách cho hỗn hợp khí trên đi qua đồng nung nóng, oxi sẽ kết hợp với đồng để tạo thành đồng(II) oxit (CuO) ; sau đó làm khô bằng điphotpho pentaoxit P_2O_5. Đó là một chất hút nước rất mạnh. Agon còn lại rất trơ về mặt hoá học nên sự có mặt của nó không gây trở ngại gì.

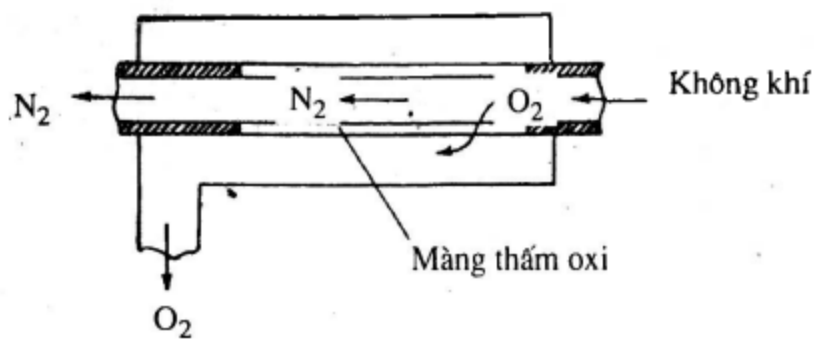
Trên thị trường, người ta bán nitơ trong các bình khí nén.

Trong phòng thí nghiệm, muốn điều chế một lượng nhỏ nitơ tinh khiết người ta nhiệt phân dung dịch bão hoà muối amoni nitrit theo phản ứng :

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 \longrightarrow \overset{0}{N}_2 + 2H_2O$$

Mặc dù việc điều chế nitơ bằng phương pháp chưng cất phân đoạn không khí lỏng cho sản phẩm có giá thành tương đối rẻ, nhưng vì quy mô sử dụng nitơ ngày càng tăng nên người ta đang nghiên cứu tìm ra những vật liệu làm màng có thể cho oxi đi qua mà giữ nitơ ở lại.

Đó sẽ là phương pháp điều chế nitơ đơn giản và rẻ hơn.



Hình 16. Sơ đồ tách oxi và nitơ bằng phương pháp màng.

Ứng dụng của nitơ

Nitơ là một nguyên liệu rất quan trọng trong công nghiệp hoá học.

– Phần lớn nitơ sản xuất ra được dùng để tổng hợp amoniac NH_3.

– Nhiều ngành công nghiệp như luyện kim, điện tử, thực phẩm dùng nitơ để tạo môi trường trơ (không có chất oxi hoá) khi đóng gói thực phẩm, rượu,...

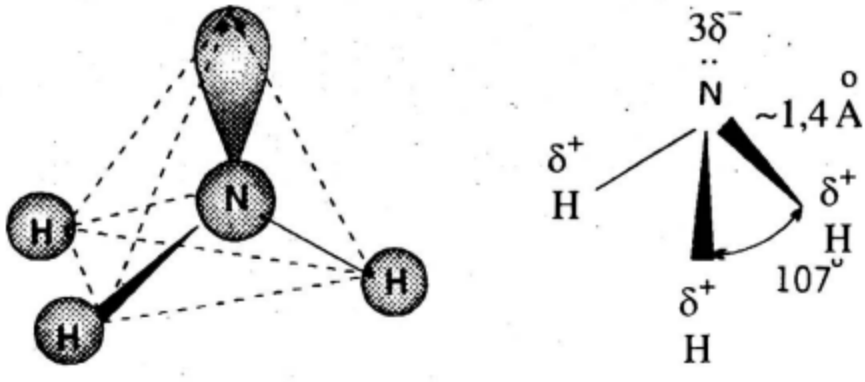
– Khoảng 10% nitơ sản xuất ra được hoá lỏng (ở nhiệt độ -196^oC) để bảo quản các vật sống (như máu, tinh dịch,...) và làm đông cứng các chất dẻo như cao su để có thể nghiền thành bột.

Gần đây, người ta dùng nitơ lỏng làm môi trường tạo ra những chất siêu dẫn.

§3. HỢP CHẤT CỦA NITƠ VỚI HIĐRO – AMONIAC – MUỐI AMONI

I – CẤU TẠO PHÂN TỬ

Trong phân tử amoniac NH_3, nitơ tạo thành ba liên kết với ba nguyên tử hiđro. Phân tử NH_3 có cấu tạo hình chóp mà đáy là một tam giác đều trong đó nguyên tử N ở đỉnh của hình chóp, ba nguyên tử hiđro ở các đỉnh của đáy tam giác đều. Góc $\widehat{HNH} = 107^o$, độ dài liên kết N – H khoảng 1,4 $\overset{o}{A}$.



Hình 17. Cấu tạo phân tử của NH_3

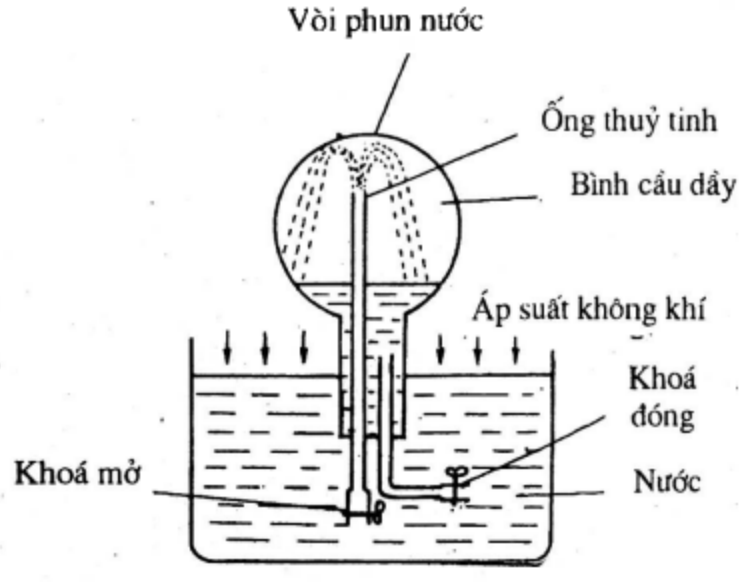
NH_3 là một phân tử phân cực.

II – TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Amoniac là một khí không màu, mùi khai và xốc, nhẹ hơn không khí, nhiệt độ nóng chảy là $-77,7^{o}C$.

Là một phân tử phân cực, hơn nữa lại tạo thành liên kết hiđro với nước nên nó rất dễ tan trong nước : ở $0^{o}C$, 1 lít nước hoà tan 1200 lít NH_3 ; ở $20^{o}C$, 1 lít nước hoà tan 700 lít NH_3. Dung dịch NH_3 trong nước có khối lượng riêng nhỏ hơn khối lượng riêng của nước. Dung dịch NH_3 đậm đặc trên thị trường thường có nồng độ 25% về khối lượng và d = 0,91.

Tính tan của NH_3 trong nước có thể chứng minh bằng thí nghiệm phun nước (hình 18) :



Hình 18. Thí nghiệm chứng minh tính tan trong nước của amoniac

Một bình khí được nạp đầy NH_3 khô, được úp ngược trên một chậu nước đã nhỏ sẵn mấy giọt phenolphtalein.

Khi amoniac tan trong nước thì mực nước dâng lên trong ống và phun thành tia nước màu hồng vì dung dịch NH_3 có tính bazơ.

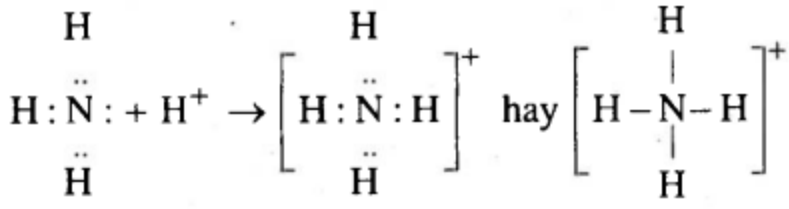
Do nitơ có độ âm điện lớn (chỉ sau flo và oxi), phân tử NH_3 phân cực mạnh, nên chúng có khả năng tạo thành liên kết hiđro với nhau. Vì vậy nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi cao hơn nhiều so với các hợp chất tương tự như PH_3, AsH_3 (xem phần liên kết hiđro – chương II).

III – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

1. Phản ứng kết hợp : Trong phân tử NH_3, nguyên tử N còn một cặp electron không liên kết, vì vậy, nó dễ *kết hợp* với các chất khác bằng *liên kết cho-nhận*.

Ví dụ : $NH_3 + H^+ \longrightarrow NH_4^+$

ion amoni



Trong phản ứng trên ta thấy NH_3 có khả năng nhận proton. Vậy nó *là một bazơ* (theo Bronstet).

a) Phản ứng với nước

Khi tan trong nước, amoniac kết hợp với ion H^+ của nước tạo thành ion amoni và ion hiđroxit làm cho dung dịch có tính bazơ :

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrows NH_4^+ + OH^-$$

Hằng số điện li của NH_3 trong nước ở 25°C là :

$$K = \frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3][H_2O]} = 1{,}8.10^{-5}$$

Như vậy dung dịch NH_3 trong nước là một bazơ yếu.

b) Phản ứng với axit

Amoniac dễ dàng kết hợp với các axit tạo thành các muối amoni

$NH_3 + HCl \longrightarrow NH_4Cl$

muối amoni clorua

$NH_3 + HNO_3 \longrightarrow NH_4NO_3$

muối amoni nitrat

$2NH_3 + H_2SO_4 \longrightarrow (NH_4)_2SO_4$; ...

muối amoni sunfat

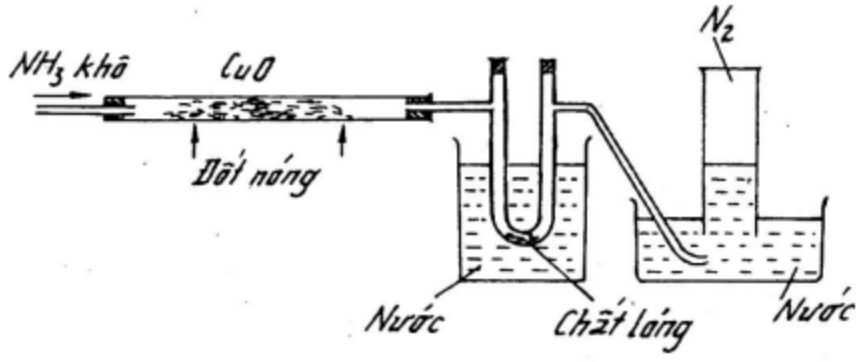
Trong các phản ứng trên, NH_3 đều nhận proton của axit, nó thể hiện tính bazơ

2. Amoniac là chất khử

Khi cho khí NH_3 đi qua đồng(II) oxit (CuO) đun nóng, amoniac bị oxi hoá thành nitơ (N_2) còn CuO bị khử thành đồng (Cu).

$$2NH_3 + 3CuO \xrightarrow{t^o} 3Cu + 3H_2O + N_2$$

(màu đen) (đỏ hồng)



Hình 19. Thí nghiệm chứng minh tính khử của amoniac.

Phản ứng cũng xảy ra tương tự đối với oxit chì và oxit sắt. Thí nghiệm này được dùng để chứng minh rằng NH_3 chứa nitơ.

3. Phản ứng đốt cháy amoniac

– Đốt cháy amoniac trong oxi :

$$4NH_3 + 3O_2 \longrightarrow 2N_2 + 6H_2O \qquad \Delta H = -1{,}27.10^3 \text{ kJ/mol } NH_3$$

– Nếu khi đốt có thêm platin nung nóng làm xúc tác, phản ứng sẽ cho sản phẩm khác :

$$4NH_3 + 5O_2 \longrightarrow 4NO + 6H_2O \qquad \Delta H = -904 \text{ kJ/mol } NH_3$$

Phản ứng trên là cơ sở của việc điều chế axit nitric từ amoniac. Đó là một phản ứng rất quan trọng trong công nghiệp.

4. Phản ứng tạo phức chất

Vì trong phân tử NH_3, nitơ còn một cặp electron không liên kết nên nó dễ tạo phức chất với các chất khác bằng kiên kết cho - nhận.

Chẳng hạn trong dung dịch nước, NH_3 hoà tan kết tủa đồng hiđroxit, $Cu(OH)_2$ tạo ra một phức chất tan, màu xanh đậm.

$$Cu(OH)_2 + 4NH_3 \longrightarrow [Cu(NH_3)_4][(OH)_2]$$

kết tủa màu xanh — phức chất tan màu xanh đậm

5. Cách nhận ra amoniac

a) Amoniac làm giấy quỳ đỏ tẩm ướt hoá xanh.

b) Khi cho khí NH_3 tiếp xúc với khí hiđro clorua thì thấy xuất hiện một đám khói trắng đậm đặc tạo ra bởi các hạt NH_4Cl sinh ra trong phản ứng :

$$NH_3 \text{ (khí)} + HCl \text{ (khí)} \rightarrow NH_4Cl \text{ (rắn)}$$

IV – MUỐI AMONI

Muối amoni là sản phẩm của phản ứng giữa amoniac và các axit. Muối amoni là những hợp chất ion trong tinh thể gồm các cation amoni (NH_4^+), và các anion gốc axit.

Cũng như muối của các kim loại kiềm, tất cả các muối amoni đều dễ tan trong nước. Các muối amoni đều là những chất điện li mạnh, trong nước điện li gần như hoàn toàn.

$$NH_4Cl \longrightarrow NH_4^+ + Cl^-$$

$$(NH_4)_2SO_4 \longrightarrow 2NH_4^+ + SO_4^{2-}$$

1. Tác dụng với bazơ

Muối amoni tác dụng với bazơ kiềm tạo ra NH_3.

Ví dụ : Cho muối amoni sunfat $(NH_4)_2SO_4$ vào dung dịch NaOH rồi đun nhẹ sẽ có khí NH_3 bay lên làm xanh giấy quỳ đỏ.

$$(NH_4)_2SO_4 + 2NaOH \longrightarrow 2NH_3\uparrow + 2H_2O + Na_2SO_4$$

hay $NH_4^+ + OH^- \longrightarrow NH_3 \uparrow + H_2O$

Trong phản ứng trên, ion NH_4^+ nhường proton cho ion hiđroxit : vậy NH_4^+ là axit còn OH^- là bazơ.

Người ta dựa vào phản ứng trên để nhận biết ion NH_4^+ và điều chế NH_3 trong phòng thí nghiệm.

2. Phản ứng phân huỷ

Muối amoni dễ bị nhiệt phân huỷ.

Ví dụ : Đun nóng amoni clorua trong ống nghiệm, nó sẽ bị phân huỷ thành khí NH_3 và khí HCl.

$$NH_4Cl \xrightarrow{t^o} NH_3 + HCl$$

Khi đun nóng một số muối amoni chứa các anion có tính oxi hoá, chúng sẽ bị phân huỷ nhanh chóng và đôi khi nổ vì tạo ra một lượng khí lớn và toả nhiệt mạnh :

Ví dụ : $NH_4NO_3 \xrightarrow{t^o} N_2 + 2H_2O + \frac{1}{2}O_2$

$$(NH_4)_2Cr_2O_7 \longrightarrow N_2 + Cr_2O_3 + 4H_2O$$

V - ĐIỀU CHẾ AMONIAC

1. Trong thiên nhiên, NH_3 sinh ra trong quá trình thối rữa của các protit trong xác sinh vật. Nó cũng được sinh ra trong quá trình phân huỷ ure trong chất bài tiết của sinh vật dưới tác dụng của một số loài vi khuẩn.

2. Trong phòng thí nghiệm, muốn điều chế một lượng nhỏ amoniac, người ta đun sôi dung dịch amoniac hay cho muối amoni tác dụng với bazơ kiềm.

Ví dụ : $(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 \leftrightarrows CaSO_4 + 2NH_3\uparrow + 2H_2O$

$$NH_4Cl + NaOH \leftrightarrows NaCl + NH_3\uparrow + H_2O$$

Các phản ứng trên có thể biểu diễn chung bằng phương trình ion.

$$NH_4^+ + OH^- \leftrightarrows NH_3 + H_2O$$

Việc dùng dư ion hiđroxit (OH^-) và đun nóng (làm giảm nồng độ NH_3) làm thuận lợi cho phản ứng dịch chuyển về bên phải.

3. Trong công nghiệp

Phương pháp hiện đại là tổng hợp amoniac từ nitơ và hiđro bằng quá trình Habơ (Haber). Habơ đề xướng ra phương pháp này năm 1904 và được tặng giải thưởng Nôben (Nobel) năm 1919.

a) Nguồn nitơ và hiđro

– Nitơ được sản xuất bằng cách cất phân đoạn không khí lỏng.

– Hiđro được sản xuất từ khí thiên nhiên (chủ yếu là metan), hơi nước

Ví dụ : $$CH_4 + H_2O \xrightarrow[Ni, xt]{600^oC} CO + 3H_2$$

$$CO + H_2O \xrightarrow{t^o} CO_2 + H_2$$

Loại khí CO_2, còn lại H_2.

Cũng có thể sản xuất hiđro bằng cách cho hơi nước đi qua than đỏ hồng :

$$C + H_2O \xrightarrow{1000^oC} CO + H_2$$

Loại khí CO, còn lại H_2.

– Giá thành của N_2 rẻ nên giá thành của NH_3 chủ yếu phụ thuộc vào giá của H_2.

b) Phản ứng

Hỗn hợp 1 phần nitơ, 3 phần hiđro theo thể tích được nén ở áp suất lớn, nhiệt độ cao và có chất xúc tác thì xảy ra phản ứng.

$$N_2 + 3H_2 \underset{xt}{\overset{t^o, p}{\rightleftharpoons}} 2NH_3 \qquad \Delta H^o = -92\ kJ$$

Phản ứng trên thuận nghịch, phát nhiệt.

* *Ảnh hưởng của nhiệt độ*

Vì phản ứng phát nhiệt nên nếu làm lạnh hỗn hợp khí, cân bằng sẽ chuyển dịch theo chiều thuận, có lợi cho việc tạo ra amoniac. Tuy nhiên, ở nhiệt độ thấp thì tốc độ phản ứng diễn ra quá chậm.

Nhưng nếu muốn tăng nhiệt độ để tăng tốc độ phản ứng thì cân bằng lại chuyển dịch theo chiều ngược lại, không có lợi cho việc tạo ra NH_3.

Vì vậy trên thực tế, người ta chọn nhiệt độ thích hợp vào khoảng từ 450^o đến 500^oC.

* *Ảnh hưởng của áp suất*

Từ phương trình phản ứng ta thấy : 1 mol phân tử nitơ phản ứng với 3 mol phân tử hiđro để tạo ra 2 mol phân tử amoniac. Điều đó có nghĩa là sự tạo thành NH_3 làm giảm số phân tử khí, tức là làm giảm áp suất của hỗn hợp khí. Vì vậy sự tăng áp suất làm cân bằng chuyển dịch về phía tạo thành NH_3. Trên thực tế người ta dùng áp suất từ 200 đến 1000 at. Ví dụ :

Tỉ lệ $\%NH_3$ trong hỗn hợp khí cân bằng ở 400^oC

Áp suất (at)	1	10	100	600	1.000
Tỉ lệ %	0,44	3,5	25	65	80

* *Ảnh hưởng của nồng độ*

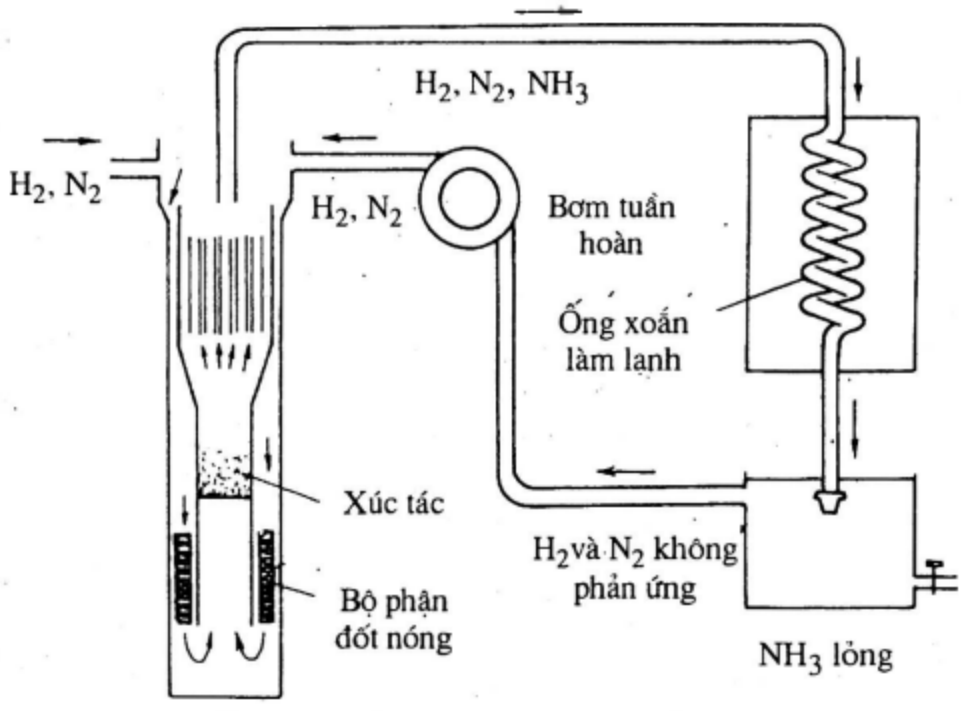
Nếu nồng độ của chất tạo thành giảm đi thì cân bằng chuyển dịch theo chiều thuận. Vì vậy NH_3 được tạo ra đến đâu, người ta hoá lỏng đến đấy để cân bằng chuyển dịch theo chiều mong muốn.

* *Ảnh hưởng của xúc tác*

Muốn tăng tốc độ phản ứng mà không cần phải đưa nhiệt độ lên quá cao người ta dùng xúc tác sắt và sắt oxit (thường là Fe_3O_4).

c) Thực hiện việc tổng hợp amoniac trong công nghiệp

Dưới đây là sơ đồ của một nhà máy tổng hợp amoniac ở nhiệt độ 500^oC, áp suất 320 at, hiệu suất tổng hợp NH_3 đạt 20%.



Hình 20. Sơ đồ thiết bị tổng hợp amoniac.

Các công đoạn chính :

– Điều chế hỗn hợp N_2 và H_2 theo đúng tỉ lệ số mol 1 : 3, lọc sạch, nén ở áp suất 320 at.

– Sấy nóng hỗn hợp khí lên 500°C rồi cho đi qua chất xúc tác là sắt và sắt oxit Fe_3O_4, thêm KOH và Al_2O_3 để tăng cường hoạt động của chất xúc tác.

Tại đây xảy ra phản ứng tổng hợp NH_3. Nhiệt toả ra được dùng để sấy nóng hỗn hợp khí N_2 và H_2 mới được đưa vào.

– Hỗn hợp sau phản ứng gồm NH_3, N_2 và H_2 chưa tác dụng hết được làm lạnh để hoá lỏng NH_3. NH_3 lỏng được tách riêng ra, còn N_2 và H_2 chưa phản ứng được nén và bơm trở lại tháp tổng hợp.

Nhờ thực hiện chu trình khép kín nên mặc dù tỉ lệ phản ứng chỉ vào khoảng 20 đến 25%, các khí đưa vào coi như chuyển hoá gần hết.

Những lò phản ứng lớn tổng hợp được tới 2.000 tấn NH_3 trong một ngày. Năm 1980, thế giới sản xuất được 95 triệu tấn amoniac. Ở Việt Nam, NH_3 được tổng hợp ở nhà máy phân đạm Hà Bắc ở áp suất 320 atm và nhiệt độ 500°C.

VI – ỨNG DỤNG CỦA AMONIAC

Amoniac là một hợp chất rất quan trọng trong công nghiệp hoá học.

Amoniac được dùng trực tiếp làm phân bón hoặc dưới dạng các phân amoni như NH_4NO_3, $(NH_4)_2SO_4$.

Phần lớn NH_3 sản xuất trong công nghiệp được dùng để sản xuất HNO_3.

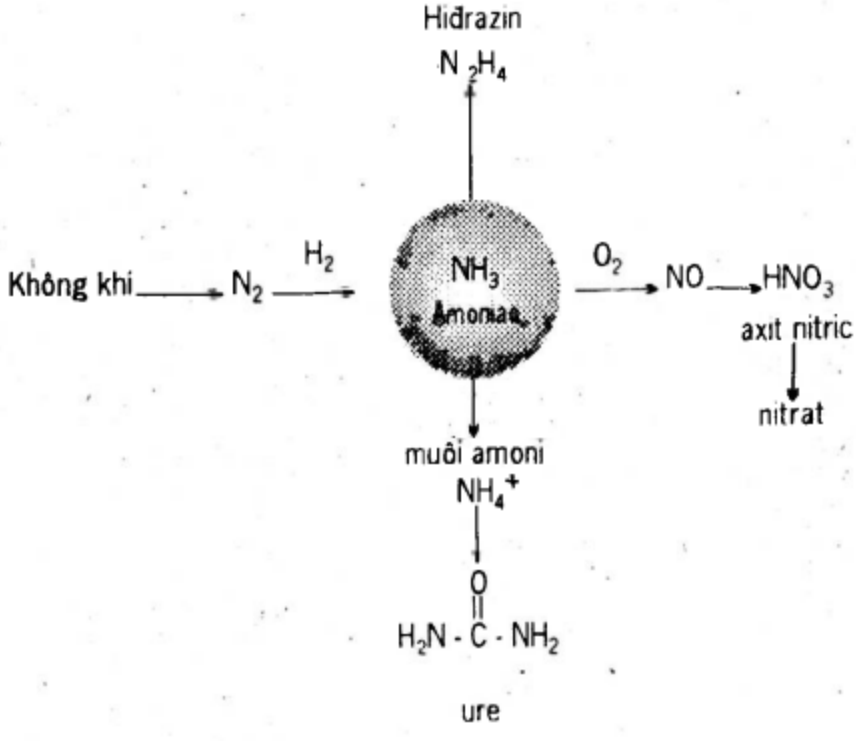
Dùng làm nguyên liệu cho việc chế tạo chất dẻo (nilon), dược phẩm.

Dùng làm nguyên liệu điều chế hiđrazin N_2H_4 (nhiệt độ nóng chảy 2°C) là chất đốt của tên lửa.

Phi thuyền Apollo khi đổ bộ xuống Mặt Trăng đã dùng tới 4,5 tấn hiđrazin hỗn hợp (làm chất khử) và 3 tấn khí N_2O_4 (làm chất oxi hoá).

Khi cất cánh trở lại để quay về Quả Đất, chỉ dùng hết khoảng một phần ba lượng chất đốt trên.

Sau đây là sơ đồ tóm tắt các ứng dụng chính của amoniac.



Hình 21. Các ứng dụng chính của amoniac.

§4. HỢP CHẤT CỦA NITƠ VỚI OXI : CÁC OXIT VÀ OXIAXIT

Nitơ tạo ra nhiều hợp chất với oxi trong đó nitơ có số oxi hoá từ +1 đến +5.

			HNO_2		HNO_3
	N_2O	NO	N_2O_3	NO_2	N_2O_5
Số oxi hoá của nitơ	+1	+2	+3	+4	+5

Sau đây ta nghiên cứu một số oxit và axit quan trọng.

I – CÁC OXIT

1. Đinitơ oxit

Cấu tạo phân tử : $N \equiv N \rightarrow \ddot{O}:$

cấu trúc thẳng

Đinitơ oxit là khí không màu, có mùi dễ chịu, vị ngọt, tan trong nước nhưng không tạo được axit nào (những oxit có tính chất đó gọi là oxit không tạo muối).

Nó có khả năng oxi hoá tương tự oxi nguyên chất : Một que diêm gần tắt bùng cháy trong khí N_2O giống như trong khí O_2.

Nó có tác dụng gây mê, gây "say" làm giảm bớt cảm giác đau đớn nên được dùng làm chất gây mê trong các phẫu thuật nhỏ như nhổ răng. Nó có tác dụng kích thích, gây cười, nên còn được gọi là "khí cười".

Người ta điều chế N_2O bằng cách đun cẩn thận NH_4NO_3

$$NH_4NO_3 \xrightarrow{250^oC} N_2O + 2H_2O$$

2. Nitơ oxit

Cấu tạo phân tử : $:\dot{N} = \ddot{O}$

Trong phân tử NO có tổng cộng 11 electron hoá trị cho nên cả hai nguyên tử trong phân tử không thể cùng có đủ tám electron.

Vì độ âm điện của nitơ nhỏ hơn oxi, nên xung quanh nguyên tử oxi có tám electron, còn electron lẻ ở gần nitơ hơn.

Trong phòng thí nghiệm, NO được điều chế bằng cách cho đồng tác dụng với axit nitric loãng :

$$3Cu + 8HNO_3 \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 2NO + 4H_2O$$

Trong công nghiệp, người ta điều chế NO bằng cách oxi hoá NH_3 có platin làm xúc tác.

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[Pt]{t^o} 4NO + 6H_2O$$

Đây là phản ứng rất quan trọng để điều chế NO – một hợp chất trung gian trong quá trình sản xuất axit nitric.

Nitơ oxit là một khí không màu, rất ít tan, không tạo ra axit nào (nó là oxit không tạo muối).

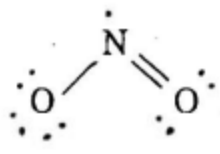
Tính chất hoá học đặc trưng của nó là phản ứng với oxi ở nhiệt độ thường tạo ra khí nitơ đioxit.

$$\underset{\text{không màu}}{2NO} + O_2 \xrightarrow{t^o \text{ thường}} \underset{\text{màu nâu}}{2NO_2}$$

Trong khí quyển, khí NO được tạo ra do tác dụng trực tiếp của N_2 và O_2 khi có sấm sét. Khí NO xúc tác cho quá trình phân huỷ ozon trên tầng ozon của khí quyển mà tầng ozon lại có tác dụng bảo vệ Quả Đất, hạn chế tác dụng các tia cực tím gây ung thư da.

Khí NO do con người phóng thả lên không trung cũng "đóng góp" khoảng 10% vào việc gây ra tác hại làm thủng tầng ozon (không kể các tác hại do các chất khác gây ra).

3. Nitơ đioxit



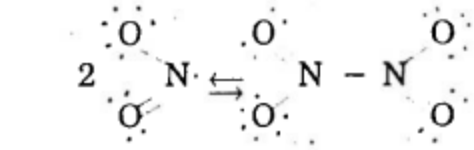
Cấu tạo phân tử : Phân tử NO_2 có cấu trúc góc, trong phân tử có số electron lẻ.

Nitơ đioxit được điều chế trong phòng thí nghiệm bằng cách cho đồng tác dụng với axit nitric đặc, nóng.

$$4HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2NO_2 + 2H_2O$$

Nitơ đioxit là một khí màu nâu, rất độc.

Vì trong phân tử, electron lẻ chủ yếu thuộc về nitơ nên hai phân tử NO_2 có thể trùng hợp thành $O_2N - NO_2$



$$2NO_2 \rightleftharpoons N_2O_4$$

khí màu nâu khí không màu

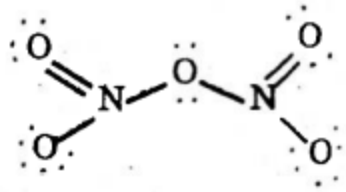
Khi tan trong nước nó tạo thành axit nitric và khí nitơ oxit

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow NO + 2HNO_3$$

Nitơ đioxit được ngưng tụ thành N_2O_4 dùng làm chất đốt tên lửa (thành phần oxi hoá). Mặt khác, nó cũng là thủ phạm gây ô nhiễm không khí.

4. Đinitơ pentaoxit

Cấu tạo phân tử



Đinitơ pentaoxit là anhiđrit của axit nitric

$$N_2O_5 + H_2O \rightarrow 2HNO_3$$

(rắn)

N_2O_5 được điều chế bằng cách khử nước của axit nitric bằng oxit photphoric, P_2O_5 – một chất rất háo nước

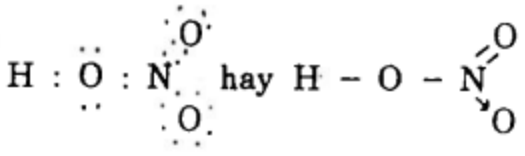
$$2HNO_3 + P_2O_5 \xrightarrow{t^o \text{ thường}} 2HPO_3 + N_2O_5$$

N_2O_5 là một chất rắn không màu, dễ bị nhiệt phân huỷ.

$$2N_2O_5 \rightarrow 4NO_2 + O_2$$

II – AXIT NITRIC, HNO_3

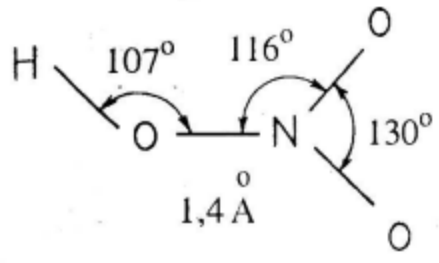
Cấu tạo phân tử :



hay H – O – N(=O)→O

Trong phân tử HNO_3, nitơ có cộng hoá trị 4 (trong đó có một liên kết cho nhận với oxi). có số oxi hoá là +5.

1. Tính chất vật lí



Hình 22 – Cấu trúc phân tử HNO_3.

Ion NO_3^- tạo thành một tam giác

Axit nitric nguyên chất là một chất lỏng không màu, sôi ở 86°C, d = 1,53.

Axit nitric không bền, ngay ở nhiệt độ thường đã tự phân huỷ chậm thành nitơ đioxit vì NO_2 tan trong dung dịch HNO_3 nên axit nitric để lâu có màu vàng.

$$4HNO_3 \rightarrow 4NO_2 + O_2 + 2H_2O.$$

Khi đun nóng hay chiếu sáng, phản ứng phân huỷ xảy ra càng mạnh. HNO_3 rất dễ tan trong nước và tan theo bất kì tỉ lệ nào. Khi dùng HNO_3 đặc phải hết sức cẩn thận vì nó dễ gây bỏng nặng và có tác dụng phá huỷ da, giấy, vải,...

2. Tính chất hoá học

a) Tính chất axit

HNO_3 là chất dễ nhường proton, nó là một axit mạnh

$$HNO_3 + H_2O \rightarrow H_3O^+ + NO_3^-$$

– Tác dụng với chất chỉ thị

Dung dịch axit nitric biến giấy quỳ xanh thành đỏ.

– Tác dụng với các bazơ và oxit bazơ

Dung dịch HNO_3 tác dụng với các bazơ và oxit bazơ để tạo thành đung dịch muối nitrat

Ví dụ : $CuO + 2HNO_3 \rightarrow Cu(NO_3)_2 + H_2O$

$$NaOH + HNO_3 \rightarrow NaNO_3 + H_2O$$

– Tác dụng với muối cacbonat.

Dung dịch axit nitric tác dụng với các muối cacbonat kim loại tạo ra khí cacbonic, nước và muối nitrat.

Ví dụ : $CaCO_3 + 2HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$

$Na_2CO_3 + 2HNO_3 \rightarrow 2NaNO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$

b) Tính chất oxi hoá

Axit nitric là một chất oxi hoá, axit càng đặc, tính oxi hoá càng mạnh. Các thế điện cực chuẩn E^o đối với các nửa phản ứng sau đều có giá trị dương khá lớn :

$NO_3^- + 4H^+ + 3e \rightarrow NO + 2H_2O$ $\quad E^o = +0,96V$

$NO_3^- + 2H^+ + e \rightarrow NO_2 + H_2O$ $\quad E^o = +0,8V$

– Tác dụng với các kim loại

Axit nitric oxi hoá được hầu hết các kim loại và sản phẩm oxit nitơ tạo ra tuỳ thuộc vào bản chất của kim loại (chất khử) và nồng độ của axit.

Axit nitric tác dụng với kim loại không giải phóng hiđro.

Ví dụ 1 :

$4HNO_3 + Cu \rightarrow Cu(NO_3)_2 + 2H_2O + 2NO_2\uparrow$

axit đặc

$2NO_3^- + 4H^+ + Cu \rightarrow Cu^{2+} + 2H_2O + 2NO_2\uparrow$

Ví dụ 2 :

$8HNO_3 + 3Cu \rightarrow 3Cu(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO\uparrow$

axit loãng

$2NO_3^- + 8H^+ + 3Cu \rightarrow 3Cu^{2+} + 4H_2O + 2NO\uparrow$

HNO_3 đặc và nóng tác dụng được với hầu hết các kim loại trừ vàng và bạch kim.

Tuy nhiên, các nhà giả kim thuật ở thế kỉ 14 đã biết trộn HNO_3 và axit HCl đặc theo tỉ lệ thể tích 1 : 3 gọi là nước cường thuỷ. Vì có thể hoà tan được cả vàng và bạch kim là vua của các kim loại, nên nước cường thuỷ còn được gọi là "nước vua" :

$3HCl + HNO_3 + Au \rightarrow AuCl_3 + NO + 2H_2O$

$HCl + AuCl_3 \rightarrow HAuCl_4$

– Tác dụng với các phi kim

HNO_3 đặc, nóng có thể oxi hoá được một số phi kim như : C, S, P,...

Ví dụ : khi cho HNO_3 đặc nóng tác dụng với cacbon thì sẽ tạo thành khí cacbonic (CO_2). Axit nitric bị khử thành nitơ đioxit.

$$C + 4HNO_3 \rightarrow CO_2 + 4NO_2 + 2H_2O$$

Kết luận : axit nitric là một axit mạnh và là chất oxi hoá mạnh.

III - MUỐI NITRAT

1. Khi trung hoà axit nitric bằng các bazơ, các oxit bazơ, hay các cacbonat thì tạo ra muối nitrat.

Ví dụ : $2HNO_3 + Ca(OH)_2 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + 2H_2O$

$2HNO_3 + CaO \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + H_2O$

$2HNO_3 + CaCO_3 \longrightarrow Ca(NO_3)_2 + CO_2\uparrow + H_2O$

2. Tất cả các muối nitrat đều tan trong nước và là những chất điện li mạnh.

3. Khi đun nóng, muối nitrat của các kim loại kiềm bị phân huỷ thành muối nitrit và oxi :

$$2KNO_3 \xrightarrow{t^o} 2KNO_2 + O_2$$

Muối nitrat của các kim loại nặng bị phân huỷ thành oxit kim loại, khí NO_2 và O_2 :

$$2Pb(NO_3)_2 \xrightarrow{t^o} 2PbO + 4NO_2 + O_2$$

phản ứng này được dùng để điều chế NO_2 trong phòng thí nghiệm.

Muối nitrat của các kim loại quý bị phân huỷ thành kim loại, khí NO_2 và O_2 :

$$2AgNO_3 \xrightarrow{t^o} 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

Như vậy, các muối nitrat ở nhiệt độ cao đều dễ giải phóng oxi vì vậy chúng là những chất oxi hoá mãnh liệt. Do tính chất đó, chúng có ứng dụng quan trọng trong

thực tế : dùng chế thuốc nổ. Thuốc nổ đen là hỗn hợp muối KNO_3, than và lưu huỳnh (khoảng 70% KNO_3, 15% C, 15% S).

Đặc biệt, muối NH_4NO_3 rất dễ nổ, ngay cả khi va chạm mạnh.

$$2NH_4NO_3 \xrightarrow[\text{va chạm mạnh}]{t^o} 2N_2 + O_2 + 4H_2O \qquad \text{toả nhiệt}$$

Ngoài việc dùng làm phân bón, hỗn hợp NH_4NO_3 và nhiên liệu (dầu) được dùng làm chất nổ trong công nghệ khai thác mỏ.

IV - ĐIỀU CHẾ VÀ ỨNG DỤNG CỦA AXIT NITRIC

** Điều chế :*

1: Trong phòng thí nghiệm, muốn điều chế một lượng nhỏ HNO_3, người ta dùng muối $NaNO_3$ tác dụng với H_2SO_4 đặc.

$$2NaNO_3 + H_2SO_4 \xrightarrow{t^o} Na_2SO_4 + 2HNO_3$$

Hồi đầu thế kỉ, đây là phương pháp điều chế HNO_3 trong công nghiệp gọi là phương pháp nitrat. Nguồn $NaNO_3$ lấy ở mỏ diêm tiêu Chilê.

Ngày nay, người ta dùng phương pháp oxi hoá amoniac.

2. Phương pháp oxi hoá amoniac (còn gọi là phương pháp Otvan (Ostwald)).

Phương pháp này gồm ba công đoạn :

a) Một hỗn hợp amoniac và không khí dư được cho đi qua một lưới platin làm xúc tác ở nhiệt độ 1000°C. Phản ứng xảy ra như sau :

$$4NH_3 + 5O_2 \xrightarrow[1000^oC]{Pt} 4NO + 6H_2O \qquad \Delta H = -1169{,}5 \text{ kJ}$$

phản ứng toả nhiệt mạnh

b) Hỗn hợp khí được làm lạnh và NO tác dụng với O_2 của không khí để tạo thành NO_2.

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2 \qquad \Delta H = -114 \text{ kJ}$$

phản ứng toả nhiệt

c) Sau đó hỗn hợp khí được đi qua một tháp phun nước lạnh. Khí NO tạo ra trong phản ứng được bơm chuyển lại giai đoạn (b).

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO \qquad \Delta H = -138 \text{ kJ}$$

Ứng dụng của axit nitric:

– HNO_3 là một trong những hợp chất quan trọng nhất của nền kinh tế quốc dân. Hầu hết HNO_3 sản xuất ra được chuyển trực tiếp thành muối amoni nitrat dùng làm phân bón. Một số khác được dùng làm dược phẩm, thuốc nổ. (Ví dụ : trinitrotoluen TNT,...).

§5. CHU TRÌNH CỦA NITƠ TRONG TỰ NHIÊN

Chu trình nitơ là một chuỗi phản ứng phức tạp trong đó nitơ được quay vòng một cách chậm chạp nhưng liên tục trong khí quyển, trong đất và trong nước.

Trong đất có một lượng những hợp chất vô cơ của nitơ (axit nitric, các muối nitrat, muối amoni) được tạo ra do hai con đường khác nhau :

1. Sự phóng điện trong khí quyển (sấm chớp trong những ngày mưa giông) làm cho nitơ và oxi trong không khí kết hợp với nhau tạo thành khí nitơ oxit.

$$N_2 + O_2 \xrightarrow{\text{phóng điện}} 2NO$$

Khí nitơ oxit tác dụng với oxi để tạo thành khí nitơ đioxit NO_2. Hầu hết khí NO_2 tan trong nước mưa tạo thành axit nitric và rơi xuống đất :

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$3NO_2 + H_2O \rightarrow 2HNO_3 + NO$$

Axit nitric tác dụng với muối có trong đất như canxi cacbonat $CaCO_3$,... tạo thành các muối nitrat (NO_3^-).

Các muối nitrat được dùng làm nguyên liệu để cho các vi khuẩn sống trong đất biến đổi thành các chất protit cho thực vật. Các động vật và người ăn thực vật (rau, quả, cỏ, cây), xảy ra quá trình trao đổi chất, chuyển hoá thành protit động vật.

Các động vật bài tiết ra các hợp chất chứa nitơ như ure ($(NH_4)_2CO$), muối amoni như $NaNH_4HPO_4$,... Các hợp chất đó cũng như xác các động vật khi chết đi bị thối rữa, lại chịu các quá trình biến đổi do vi khuẩn gây nên, tạo thành amoniac hay muối amoni NH_4^+,...

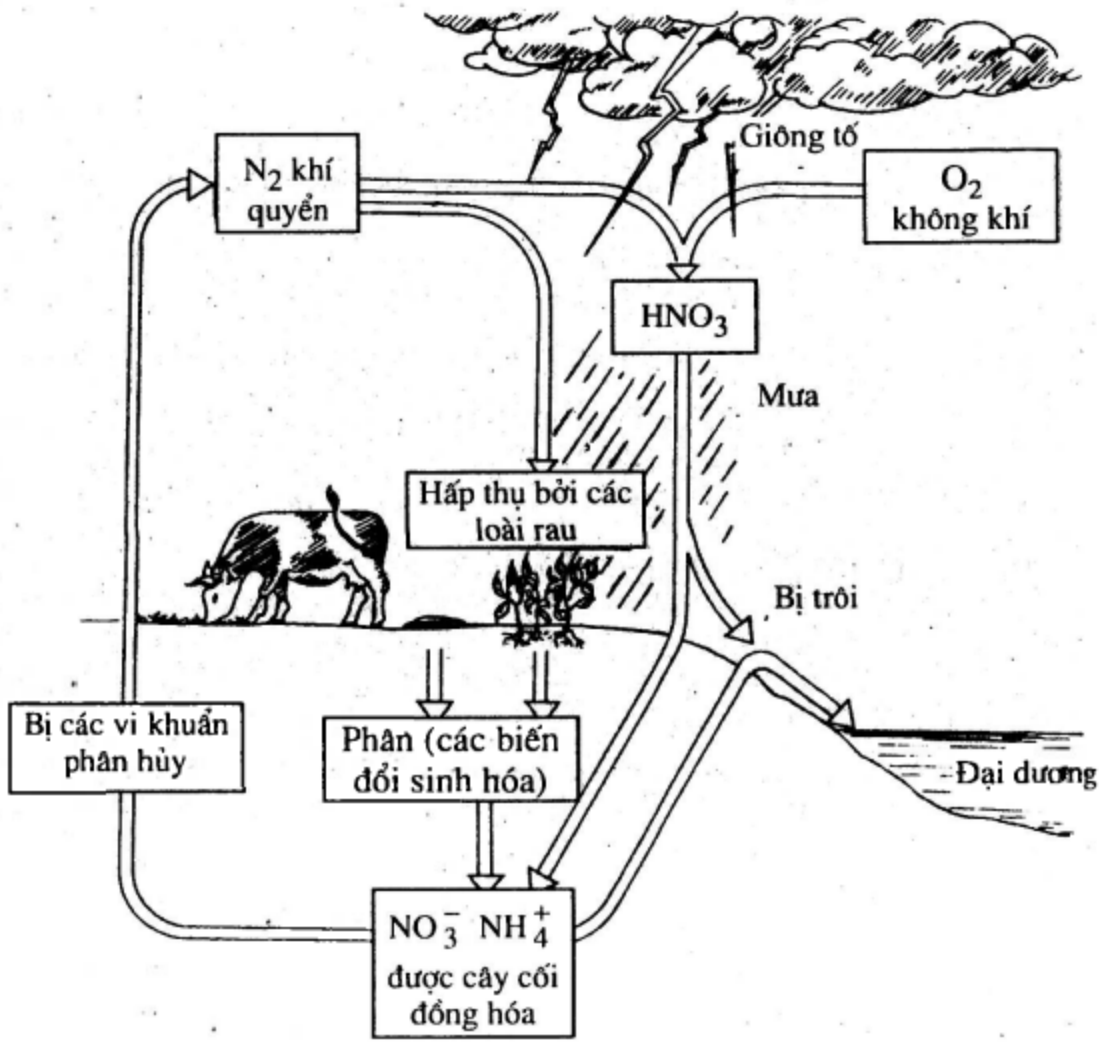
2. Nitơ còn được chuyển trực tiếp thành NH_3 theo con đường khác. Một số cây họ đậu có những nốt sần ở rễ. Có một loại vi khuẩn (gọi là nitrogena) sống trong các nốt sần đó. Các vi khuẩn này biến đổi trực tiếp nitơ của khí trời thành NH_3.

Khả năng của vi khuẩn thực hiện được quá trình biến đổi trên ở nhiệt độ và áp suất thường với hiệu quả rất cao là một điều kì lạ đối với các nhà khoa học.

Hiện nay người ta đang nghiên cứu và hi vọng khám phá ra điều bí ẩn đó.

3. Ngoài ra trong đất đai lại có một loại vi khuẩn khác làm cho một số hợp chất hữu cơ có nitơ bị phân huỷ và tạo thành nitơ N_2 bay vào không khí.

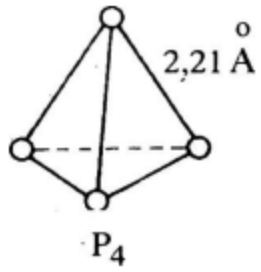
Chu trình của nitơ trong tự nhiên được tóm tắt bằng sơ đồ sau :



Hình 23 – Sơ đồ chu trình của nitơ trong tự nhiên.

§6. PHOTPHO

I – CẤU TẠO PHÂN TỬ – DẠNG THÙ HÌNH – TÍNH CHẤT VẬT LÍ



Hình 24 – Cấu trúc của phân tử P_4.

Khác với nitơ là một chất khí tồn tại dưới dạng phân tử hai nguyên tử N_2, photpho là một chất rắn có nhiều dạng thù hình mà chủ yếu là photpho trắng và photpho đỏ.

1. Photpho trắng

Photpho trắng có công thức phân tử là P_4. Phân tử P_4 có cấu trúc tứ diện, mỗi nguyên tử chiếm một đỉnh.

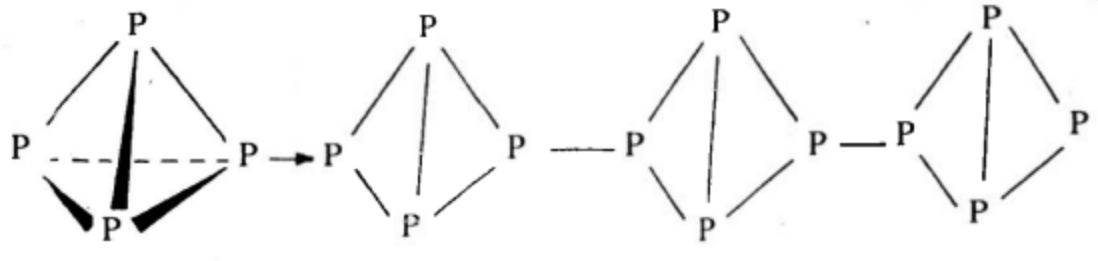
Photpho trắng là một khối trong như sáp, có cấu trúc mạng tinh thể lập phương thuộc kiểu mạng phân tử, trong đó các phân tử P_4 liên kết với nhau bằng lực Van de van tương đối yếu. Vì vậy photpho trắng tương đối mềm, có thể cắt bằng dao dễ dàng ; nhiệt độ nóng chảy tương đối thấp (44,2°C) ; dễ bay hơi, nó có thể bay hơi ngay ở nhiệt độ thường ; tỉ khối d = 1,82.

Phốt pho trắng không tan trong nước, nhưng tan được trong một số dung môi không cực như benzen,... Nó lại không tác dụng với nước nên được giữ trong nước để tránh bị oxi hóa.

Photpho trắng rất độc, thở nhiều hơi photpho có thể bị mục xương. Ăn phải một lượng photpho nhỏ cũng có thể bị tử vong.

Để lâu ngày, dù ngâm trong nước, photpho trắng tự biến đổi thành dạng thù hình bền hơn : đó là photpho đỏ. Nếu đun nóng hoặc chiếu sáng thì quá trình diễn ra nhanh hơn.

2. Photpho đỏ



Hình 25 – P_4 (photpho trắng) $(P_4)_n$ (photpho đỏ)

Photpho đỏ là dạng polime của photpho trắng.

Photpho đỏ là một chất bột màu đỏ, không tan trong nước cũng như trong các dung môi khác. Khác với photpho trắng, photpho đỏ không độc.

II – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Photpho là một phi kim khá mạnh. Tuy tính chất phi kim của nó kém nitơ nhưng hoạt động hoá học hơn nitơ nhiều.

Trong hai dạng thù hình thì photpho đỏ hoạt động kém photpho trắng.

1. Phản ứng với các phi kim như O, S, F, Cl, photpho bị oxi hoá thành các hợp chất trong đó photpho có số oxi hoá +3 và +5.

a) Photpho trắng có ái lực mãnh liệt với oxi

Ngay trong không khí, ở nhiệt độ thường, photpho trắng bị oxi hoá thành điphotpho trioxit P_2O_3 đồng thời có phát lân quang.

$$P_4 + 3O_2 \rightarrow 2P_2O_3$$ toả nhiệt và phát lân quang.

Ở nhiệt độ khoảng 40°C, photpho trắng bốc cháy thành điphotpho pentaoxit P_2O_5, tạo ra một làn khói dầy đặc, đồng thời phát nhiệt mạnh và cho ngọn lửa sáng chói.

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$

Phản ứng trên được dùng trong quân sự, chế bom cháy và đạn mù. Photpho trắng là một chất rất dễ bốc cháy, còn photpho đỏ chỉ cháy ở nhiệt độ khoảng 210°C.

b) Photpho phản ứng dễ dàng với lưu huỳnh cho các sunfua, quan trọng nhất là tetraphotpho trisunfua P_4S_3. Chất này bền, ở nhiệt độ khoảng 100°C tự bốc cháy trong không khí, do đó được dùng để chế tạo diêm.

Ngoài ra photpho còn phản ứng với các phi kim khác như flo, clo tạo ra các hợp chất PCl_3, PF_3, PCl_5, PF_5, ...

2. Phản ứng với các kim loại

Trong những hợp chất với kim loại (và với hiđro), photpho thể hiện số oxi hoá -3.

Photpho phản ứng dễ dàng với nhiều kim loại tạo thành các photphua tương tự nitrua.

$$P_4 + 6Ca \rightarrow 2Ca_3P_2$$

canxi photphua

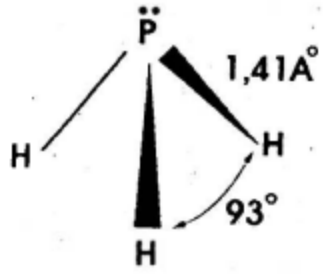
$$Ca_3P_2 + 6H_2O \rightarrow 3Ca(OH)_2 + 2PH_3$$

photphin

Vì photpho thực tế không tác dụng với hiđro nên phản ứng trên được dùng để điều chế photphin.

3. Photphin

Photphin là hợp chất của photpho với hiđro. Cấu tạo phân tử photphin PH_3 tương tự cấu tạo phân tử amoniac NH_3.



Hình 26. Cấu trúc phân tử photphin

Photphin là một chất độc, có mùi tỏi. Ứng dụng chủ yếu của nó lạ dùng làm chất dầu để chế tạo ra thành phần của vải chịu lửa.

Ở 150°C, photphin bốc cháy trong không khí theo phản ứng :

$$2PH_3 + 4O_2 \rightarrow P_2O_5 + 3H_2O$$

Nếu có lẫn điphotphin, P_2H_4 thì có hai chất tự bốc cháy ngay trong không khí ở điều kiện thường.

Có thể gặp photphin ở những nơi có sự thối rữa những chất hữu cơ giầu photpho mà lại không có không khí như ở các đầm lầy, nghĩa địa. Photphin theo đất thoát ra. Bản thân nó không có khả năng tự bốc cháy, nhưng do có lẫn điphotphin P_2H_4 là một chất có khả năng tự bốc cháy khi tiếp xúc với không khí trên mặt đất, nên photphin cũng cháy theo thành những ngọn lửa là là mặt đất gọi là "ma trơi".

Như vậy "ma trơi" chỉ là một hiện tượng tự nhiên có nguồn gốc hoá học, do photphin không nguyên chất sinh ra.

III – TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN - ĐIỀU CHẾ – ỨNG DỤNG

Vì có ái lực rất mạnh với oxi nên trong thiên nhiên photpho chỉ tồn tại dưới dạng hợp chất. Dạng hợp chất thường gặp hơn cả là các quặng photphorit $Ca_3(PO_4)_2$ và quặng apatit $3Ca_3(PO_4)_2.\ CaF_2$.

Tất cả các cơ thể sinh vật đều có chứa photpho : trong xương, răng, bắp thịt, các mô thần kinh,...

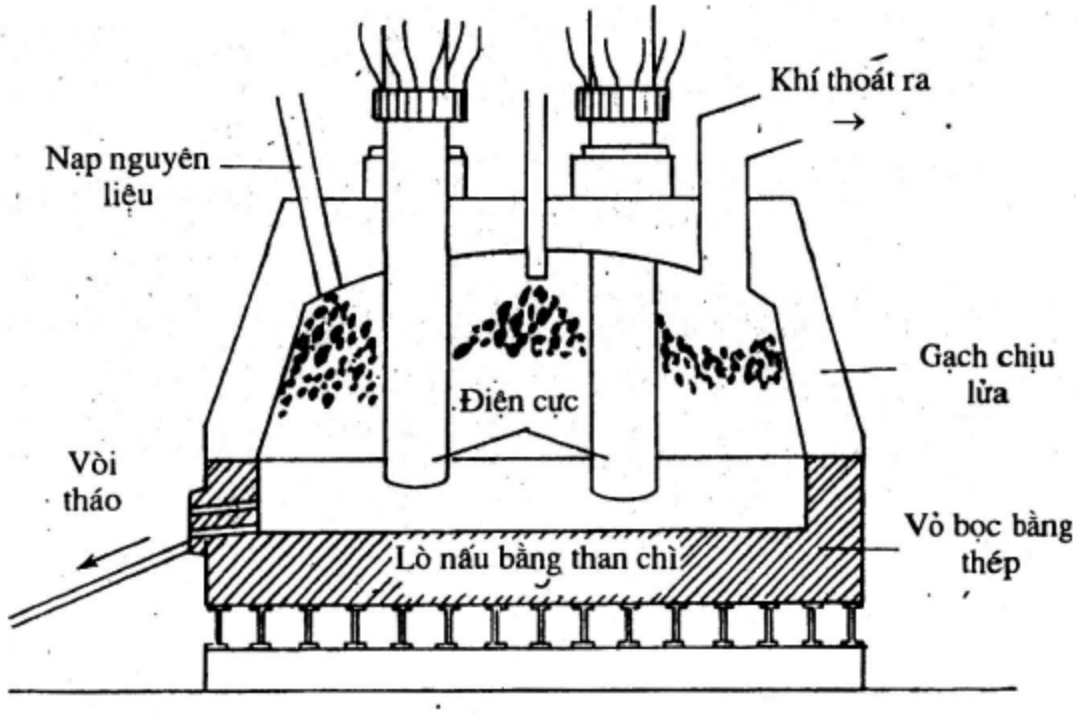
Ở Việt Nam có một số mỏ photphorit ở Bắc Thái, Thanh Hoá, mỏ apatit lớn ở Lào Cai.

Mỗi năm, hàng ngàn tấn photpho được sản xuất bằng cách khử quặng photphat bằng than cốc và cát trong lò điện.

$$2Ca_3(PO_4)_2 + 10C + 6SiO_2 \xrightarrow[1000^oC]{\text{lò điện}} 6CaSiO_3 + 10CO + P_4$$

quặng photphat than cốc cát xỉ photpho trắng

Photpho bay hơi được ngưng tụ lại thành một chất rắn màu trắng.



Hình 27. Lò điện điều chế photpho.

Ứng dụng

Photpho là một trong những nguyên liệu cơ bản của công nghiệp hoá học. Phần lớn photpho sản xuất ra được oxi hoá để sản xuất axit photphoric tinh khiết, phần còn lại chủ yếu để làm diêm.

– Thuốc gắn ở đầu que diêm gồm một chất oxi hoá như kali clorat $KClO_3$, một chất dễ cháy như lưu huỳnh, keo dính.

– Thuốc quét bên cạnh hộp diêm là photpho đỏ và keo dính.

Để tăng độ cọ xát, người ta còn thêm bột thuỷ tinh vào cả đầu que diêm và thuốc quét bên cạnh hộp diêm.

Khi quẹt đầu que diêm vào lớp thuốc ở hộp diêm, do cọ sát với các chất oxi hoá mạnh ($KClO_3$, O_2 của không khí,...) những hạt photpho liền bốc cháy làm cho lưu huỳnh bắt cháy rồi que diêm cũng cháy theo.

$$6P + 5KClO_3 \rightarrow 3P_2O_5 + 5KCl$$

Loại diêm ta vừa mô tả ở trên gọi là diêm an toàn vì nó tách riêng chất oxi hoá là $KClO_3$ ở đầu que diêm và chất khử là photpho đỏ ở bên cạnh bao diêm. Chỉ khi nào quẹt đầu que diêm vào lớp thuốc của bao diêm thì mới bùng cháy.

Đầu que diêm an toàn chứa từ 3 – 5% P_4S_3, từ 45 đến 55% $KClO_3$. Thuốc quét bên cạnh hộp diêm là photpho đỏ.

Ngoài ra còn một loại diêm khác, quẹt vào đâu cũng bốc cháy. Đầu que diêm loại này chứa cả chất oxi hoá là $KClO_3$, cả chất khử là P_4S_3 (tetraphotpho trisunfua) và một số chất khác. Loại diêm này không an toàn vì chỉ cần bị va chạm mạnh là bùng cháy.

§7. AXIT PHOTPHORIC H_3PO_4

I – ĐIPHOTPHO PENTAOXIT P_2O_5 (còn gọi là oxit photphoric)

Điphotpho pentaoxit là một chất rắn, màu trắng. P_2O_5 rất háo nước, vì vậy nó được dùng làm chất làm khô. Khi tác dụng vừa đủ với nước, nó tạo thành axit photphoric cho nên nó còn được gọi là anhiđrit photphoric.

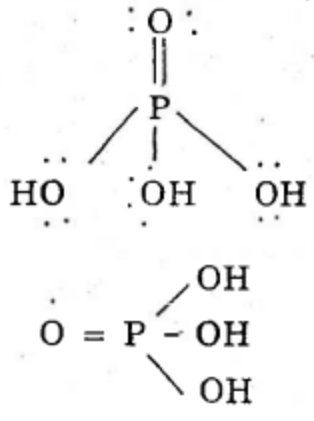
$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

II – AXIT PHOTPHORIC

1. Tính chất vật lí

Axit photphoric là một chất rắn không màu, nóng chảy ở 42,5°C. Nó dễ bị chảy rữa vì hút hơi nước trong không khí ẩm và tan trong nước theo bất kì tỉ lệ nào.

2. Tính chất hoá học



Hình 29. Phân tử axit photphoric.

a) Khác với axit nitric HNO_3, trạng thái oxi hoá +5 của photpho rất bền nên H_3PO_4 không có tính oxi hoá.

b) Axit photphoric là một *axit trung bình, có ba lần axit và điện li theo ba nấc*. Ngay ở nấc một cũng chỉ điện li một phần, ở nấc hai, nấc ba, sự điện li càng yếu hơn.

Sau đây là phương trình điện li và hằng số điện li của mỗi nấc.

$$H_3PO_4 \leftrightarrows H^+ + H_2PO_4^-, \qquad K_1 = 7.10^{-3}$$

$$H_2PO_4^- \leftrightarrows H^+ + HPO_4^{2-} \qquad K_2 = 6.10^{-8}$$

$$HPO_4^{2-} \leftrightarrows H^+ + PO_4^{3-} \qquad K_3 = 3.10^{-12}$$

Như vậy, trong dung dịch axit photphoric, ngoài các phân tử H_3PO_4 không điện li còn có các ion H^+, $H_2PO_4^-$ (ion đihiđrophotphat), HPO_4^{2-} (ion hiđrophotphat), PO_4^{3-} (ion photphat).

Khi tác dụng với bazơ và oxit bazơ, tuỳ theo lượng chất tác dụng sẽ cho những sản phẩm là muối trung hoà hay muối axit.

Ví dụ :

- $H_3PO_4 + NaOH \rightarrow NaH_2PO_4 + H_2O$

  muối natri đihiđrophotphat

  1mol 1mol 1mol

- $H_3PO_4 + 2NaOH \rightarrow Na_2HPO_4 + 2H_2O$

  muối natri hiđrophotphat

  1mol 2mol 1mol

- $H_3PO_4 + 3NaOH \rightarrow Na_3PO_4 + 3H_2O$

  muối natri photphat

  1mol 3mol 1mol

Dung dịch H_3PO_4 có thể tác dụng với các kim loại có tính khử mạnh hơn hiđro tạo thành muối photphat và giải phóng khí hiđro.

3. Điều chế và ứng dụng

a) Trong công nghiệp, phương pháp phổ biến hiện nay là cho H_2SO_4 dư tác dụng với quặng photphat $Ca_3(PO_4)_2$ tán nhỏ.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 \rightarrow 2H_3PO_4 + 3CaSO_4\downarrow$$

$CaSO_4$ ít tan trong nước, người ta đem lọc hỗn hợp rồi cô đến dung dịch H_3PO_4 50% không nguyên chất dùng sản xuất phân bón. Phương pháp này có ưu điểm là rẻ tiền.

b) Phương pháp hiện đại là phương pháp nhiệt.

Người ta đốt cháy photpho thành photpho(V) oxit rồi cho P_2O_5 thu được tác dụng với nước :

$$P_4 + 5O_2 \rightarrow 2P_2O_5$$

$$P_2O_5 + 3H_2O \rightarrow 2H_3PO_4$$

Axit photphoric thu được bằng phương pháp này nguyên chất và đậm đặc.

c) Ứng dụng

– Dung dịch H_3PO_4 nguyên chất, loãng không độc và được pha vào các đồ uống để tạo ra vị chua. Ví dụ trong các loại nước cola có khoảng 0,05% H_3PO_4, pH = 2,3 ; trong bia có khoảng 0,01% H_3PO_4, pH = 5.

– Tác dụng quan trọng của H_3PO_4 là truyền cho các vật bằng kim loại khả năng chống ăn mòn.

Chẳng hạn người ta nhúng các bộ phận máy móc hoặc thân xe ôtô vào bể đựng axit photphoric nóng. Nếu cho thêm các ion Zn^{2+}, Al^{3+} vào axit photphoric thì tạo cho thân xe có độ bóng.

III – MUỐI PHOTPHAT

Axit photphoric cho ba loại muối : một muối trung hoà (muối photphat) và hai muối axit (hiđrophotphat và đihiđrophotphat)

Tất cả các muối trung hoà và muối axit của các kim loại natri, kali, amoni đều tan trong nước.

Với các kim loại khác chỉ có muối đihiđrophotphat là tan được, ngoài ra đều không tan hoặc ít tan trong nước.

Ứng dụng

– Ứng dụng quan trọng nhất của muối canxi đihiđrophotphat là làm phân bón hoá học (sẽ học kĩ trong phần phân lân).

– Trong công nghiệp, natri photphat (Na_3PO_4) được dùng trong bột tẩy rửa vì ion photphat PO_4^{3-} là một bazơ rất mạnh trong nước.

– Natri hiđrophotphat, Na_2HPO_4 với ion HPO_4^{2-} có tính bazơ yếu hơn PO_4^{3-}, được dùng rộng rãi trong công nghiệp chế biến thực phẩm. Chẳng hạn riêng ngành chế biến phomat hàng năm đã dùng tới hàng ngàn tấn muối natri hiđrophotphat.

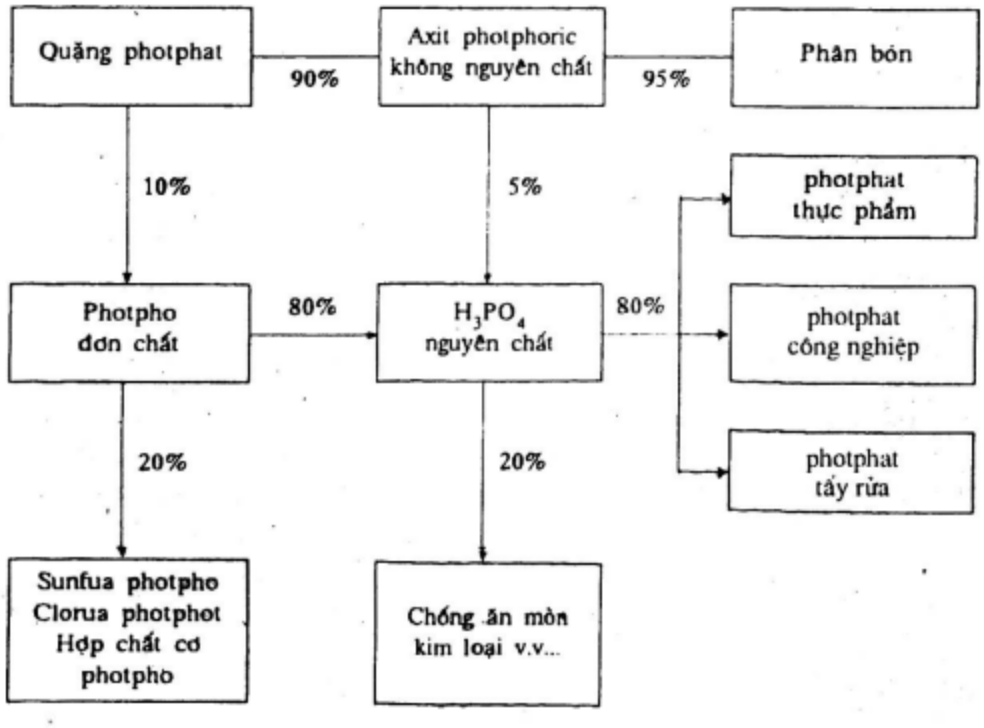
– Canxi đihiđrophotphat cũng được sử dụng trong nhiều sản phẩm. Chẳng hạn axit yếu $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$ được dùng làm tác nhân axit trong bột nở vì nó tác dụng với natri hiđrocacbonat $NaHCO_3$ để tạo ra khí CO_2.

$$Ca(H_2PO_4)_2.H_2O + 2NaHCO_3 \rightarrow 2CO_2\uparrow + 3H_2O + Na_2HPO_4 + CaHPO_4$$

Loại bột nở "chuẩn" chứa 28% $NaHCO_3$, 10,7% $Ca(H_2PO_4)_2.H_2O$, 21,4% $NaAl(SO_4)_2$ (cũng là một axit yếu) và 39,9% tinh bột.

– Canxi hiđrophotphat ($CaHPO_4$) được dùng làm chất tẩy sạch và làm bóng răng trong các loại thuốc đánh răng.

Sơ đồ dưới đây tóm tắt ứng dụng của photpho, axit photphoric và muối photphat.



Hình 29 – Những ứng dụng của quặng photphat.

§8. PHÂN BÓN HOÁ HỌC

Phân bón hoá học là những hoá chất có chứa nguyên tố dinh dưỡng dùng để bón cho cây trồng nhằm nâng cao năng suất.

Muốn có cơ sở khoa học về cách sử dụng phân bón, trước hết cần phải biết những điều cốt yếu về đất và cây trồng.

I – TÍNH CHẤT CỦA ĐẤT

Đất là lớp bề mặt Quả Đất trong đó rễ cây hấp thu nguồn thức ăn chủ yếu của cây. Thành phần của đất rất khác nhau. Về mặt hoá học thì đất là môi trường của các ion trong đó diễn ra nhiều hiện tượng lí hoá rất phức tạp.

1. Đặc tính vật lí của đất

Có hai tính chất vật lí quan trọng của đất là *độ xốp* và *độ thấm*. Tuỳ theo đất có độ xốp và độ thấm lớn hay nhỏ mà các khí và nước lưu thông khó hay dễ. Đó là các khí nitơ (N_2), oxi (O_2) của không khí, khí cacbonic (CO_2), metan (CH_4), hiđrosunfua (H_2S) do sự lên men các chất hữu cơ trong đất tạo nên.

Nước mưa chứa các chất tan thấm từ từ xuống các lớp đất sâu bên dưới đồng thời có sự dâng nước từ dưới lên do sự thay đổi các bình độ, do đó có sự dịch chuyển phức tạp của các ion khác nhau.

2. Thành phần hoá học của đất

Đất gồm có : đất sét, cát, chất vôi và mùn.

a) Đất sét chủ yếu gồm các silicat phức tạp trong đó có các ion Al^{3+}, K^+, một lượng ít hơn Ca^{2+}, Na^+, Mg^{2+}, Fe^{3+} và Zn^{2+}.

Đất sét có một tính chất quan trọng là nó có khả năng trao đổi các cation, chẳng hạn một ion Ca^{2+} của đất sét có thể trao đổi hai ion K^+ hay hai ion H^+ (H_3O^+) có trong môi trường.

Hiện tượng này cũng tương tự như hiện tượng dùng nhựa trao đổi ion để làm mềm nước cứng trong các phòng thí nghiệm.

b) Cát chứa chủ yếu là silic oxit SiO_2 có pha thêm nhiều tạp chất khác.

c) Chất vôi chủ yếu gồm canxi cacbonat $CaCO_3$ và đôi khi magie cacbonat $MgCO_3$.

d) Mùn được tạo nên bởi xác động vật và thực vật đang bị phân huỷ. Vai trò của mùn rất quan trọng : nó giữ lại hầu hết nước cũng như nguyên tố dinh dưỡng của đất, nó cho phép trao đổi các cation và làm cho các vi khuẩn sinh sôi nảy nở.

3. Nước và pH của đất

a) Nước lưu thông trong đất hoà tan nhiều ion. Các ion này hoặc là có chứa trong đất, hoặc là do các khí bị hoà tan sinh ra, chẳng hạn khí cacbonic có trong không khí hoà tan trong nước tạo ra các ion cacbonat CO_3^{2-} hoặc ion hiđrocacbonat HCO_3^-. Các ion này còn được tạo ra do sự phân huỷ các chất hữu cơ dưới tác dụng của các vi khuẩn.

Cây cối hấp thụ dung dịch ion đó. Chính dung dịch đó cũng hoà tan các hợp chất được bổ sung vào đất dưới dạng phân hoá học.

b) pH của đất là một yếu tố quan trọng cho độ phì nhiêu của đất.

- Một số cây cần loại đất ít nhiều có tính axit (pH = 5 – 7).
- Một số cây khác lại cần loại đất ít nhiều có tính bazơ (pH = 7 – 8).
- Các ion nhôm Al^{3+} có tính axit, như vậy đất sét nói chung là có tính axit.

Ngược lại, các ion cacbonat CO_3^{2-} có tính bazơ nên các đất vôi có tính bazơ. Tuy nhiên, tính bazơ này luôn bị trung hoà bởi khí cacbonic CO_2 hoà tan trong nước mưa để tạo thành các ion hiđrocacbonat HCO_3^- nên trên thực tế là trung tính.

$$CaCO_3 + CO_2 \longrightarrow 2HCO_3^- + Ca^{2+}$$

CO_2: hoà tan trong nước mưa

HCO_3^-, Ca^{2+}: các ion bị hoà tan trong nước

• Khi đất có độ axit cao (pH nhỏ) người ta tìm cách làm giảm độ axit bằng cách bón vôi (dưới dạng CaO hay $Ca(OH)_2$ hay đá vôi nghiền).

Hiếm khi người ta axit hoá đất có tính bazơ.

II – NHU CẦU CỦA CÂY CỐI

1. Thành phần của thực vật

a) 99% thành phần của cây cối chỉ gồm một số ít nguyên tố là cacbon, oxii, nitơ, photpho, kali, lưu huỳnh, canxi và magie.

Thành phần của cây khô

Nguyên tố	% khối lượng
C	từ 40 đến 50
O	42 45
H	6 7
N	1 3
P	0,05 1
K	0,3 3
S	0,1 0,5
Ca	0,5 3,5
Mg	0,03 3,5

Một số nguyên tố khác lại có rất ít dưới dạng vi lượng như đồng, sắt, bo, kẽm, molipđen, mangan, coban.

Tuy có tỉ lệ rất thấp nhưng những nguyên tố vi lượng này lại rất cần thiết cho sự nuôi dưỡng và phát triển của cây vì chúng tham gia vào các quá trình xúc tác sinh học.

b) Cây là một sinh vật và chỉ có thể sống được khi có thức ăn chứa các nguyên tố tạo nên chúng, trong đó quan trọng nhất là N, P và K.

– Cây cần nitơ để tạo nên các protein thực vật.

– Cây cần photpho để tạo ra một bộ rễ tốt để hút thức ăn.

– Cây cần kali để sinh hoa, kết quả, làm hạt.

Cây cũng cần năng lượng : ánh sáng Mặt Trời là một nguồn năng lượng vô tận – Dưới ánh sáng Mặt Trời, nhờ có chất diệp lục, khí cacbonic của khí quyển và hơi nước sẽ biến thành những phân tử hữu cơ phức tạp là thành phần quan trọng của cây.

$$xCO_2 + yH_2O \xrightarrow[\text{chất diệp lục}]{\text{ánh sáng mặt trời}} C_x(H_2O)_y + xO_2$$

2. Các nguyên tố dinh dưỡng

a) Một số nguồn có thể coi là vô tận : đó là nước, không khí, ánh sáng Mặt Trời đem lại cho cây cacbon, oxi, hiđro và năng lượng.

Nguyên tố nitơ là một trường hợp đặc biệt – Như đã nêu ở các phần trên, tuy bốn phần năm thể tích không khí là nitơ nhưng vì tồn tại dưới dạng phân tử N_2 nên hầu hết cây cối không đồng hoá được, trừ một số cây họ đậu có các vi khuẩn cộng sinh trong các nốt sần ở rễ là biến được nitơ thành chất dinh dưỡng cho cây.

Các quá trình tự nhiên (kể cả việc tổng hợp NO do sấm chớp) chỉ đưa vào đất khoảng 10 kg nitơ trên một hecta, còn xa mới đáp ứng được nhu cầu của cây cối (từ 200 đến 400 kg).

b) Các nguyên tố khác được cung cấp từ những chất tan trong nước, không ngừng lưu thông trong đất. Chẳng hạn canxi và magie nói chung khá phong phú trong đất trồng trọt cho nên không thành vấn đề phải quan tâm.

c) Sau khi thu hoạch mùa màng, đất trồng trọt cạn kiệt dần nitơ, photphọ, kali và một phần nhỏ hơn là lưu huỳnh.

Vì vậy cần phải bổ sung cho đất những nguyên tố đó dưới dạng phân bón. Đối với các nguyên tố vi lượng, mặc dầu cây cối chỉ sử dụng một lượng rất nhỏ nhưng đôi khi vẫn phải tính đến. Có điều cần chú ý là quá một giới hạn nào đó, sự dư thừa chất vi lượng lại trở nên độc hại cho cây.

III – CÁC LOẠI PHÂN BÓN

1. Phân loại

Phân bón đưa vào đất những dung dịch ion cần thiết : rễ cây hút các dung dịch chứa ba nguyên tố chủ yếu là N, P và K. Do đó người ta phân biệt ba loại phân bón :

– Phân đạm (chứa nitơ ở dạng hợp chất).

– Phân lân (hợp chất của photpho).

– Phân kali.

Người ta cũng dùng những phân phức hợp : đó là phân chứa đồng thời photpho và kali, photpho và nitơ hoặc chứa cả ba nguyên tố N, P, K.

Mặt khác, dựa vào nguồn gốc, người ta chia ra hai loại : phân bón vô cơ và phân bón hữu cơ.

a) Các phân bón vô cơ. Phân vô cơ gồm các hợp chất ion : nitrat, photphat, clorua,...

Xét về mặt khối lượng sử dụng thì phân bón vô cơ là quan trọng nhất. Nói chung, chỉ cần hoà tan trong nước là cây có thể đồng hoá trực tiếp được. Tuy vậy, do các muối nitrat quá dễ hoà tan trong nước nên dễ bị nước cuốn đi, làm giảm hiệu quả của phân, đồng thời gây ô nhiễm nước ở các mạch nước ngầm do nồng độ ion quá cao.

– Cách tính hàm lượng các nguyên tố trong phân vô cơ :

Nói chung, khối lượng phân bón được tính theo khối lượng hợp chất hoá học (amoniac, amoni nitrat,...) hoặc tính theo đơn vị lượng chất cây hấp thụ được (như P_2O_5, K_2O).

+ Đối với nguyên tố nitơ.

Người ta tính khối lượng nguyên tố nitơ có mặt trong phân đạm.

Ví dụ :

100g NH_3 chứa : $\frac{100.14}{17}$ = 82,2(g) nguyên tố nitơ hữu hiệu.

100g NH_4NO_3 chứa : $\frac{100.14.2}{80}$ = 35(g) nguyên tố nitơ hữu hiệu ($M_{NH_4NO_3}$ = 80g/mol).

+ Đối với nguyên tố photpho.

Người ta tính khối lượng oxit photphoric P_2O_5 ứng với số nguyên tử photpho có mặt trong phân lân.

Ví dụ : Trong 100g canxi photphat $Ca_3(PO_4)_2$ có n = $\frac{100.2}{310}$ mol nguyên tử photpho ($M_{Ca_3(PO_4)_2}$ = 310 g/mol)

hay $\frac{n}{2}$ mol phân tử P_2O_5

($M_{P_2O_5}$ = 142 g/mol).

Vậy khối lượng P_2O_5 có trong 100g canxi photphat là :

$$m = \frac{100.2.142}{310.2} = 45,8 \text{ gam } P_2O_5 \text{ hữu hiệu.}$$

+ Đối với nguyên tố kali.

Người ta tính khối lượng K_2O ứng với số nguyên tử kali có mặt trong phân kali.

Ví dụ : Trong 100g KCl có :

$$\frac{100.94,2}{74,6.2} = 63,1g\ K_2O \text{ hữu hiệu}$$

M_{KCl} = 74,6g/mol ; M_{K_2O} = 94,2g/mol.

+ Đối với các loại phân phức hợp nghĩa là chứa hai hay ba nguyên tố hữu hiệu người ta quy ước dùng ba số. Ví dụ 9 – 12 – 16 nghĩa là trong 100 kg phân phức hợp có 9 kg N, 12 kg P_2O_5 và 16 kg K_2O.

Trên thế giới, mức sản xuất phân bón vô cơ được quy ước tính theo triệu tấn N, P_2O_5 và K_2O.

Tuy vậy, đôi khi người ta cũng biểu thị bằng khối lượng các phân bón thực tế sản xuất được.

b) Phân bón hữu cơ

Phân hữu cơ có nguồn gốc động vật hoặc thực vật bao gồm từ chất thải của động vật (phân, nước giải, xác động vật thối rữa,...) đến rơm rạ, phân xanh, rong rêu,...

Cây không đồng hoá trực tiếp được phân hữu cơ mà trước hết phải được "vô cơ hoá", dưới tác dụng của các vi khuẩn trong đất, các phân hữu cơ phải trải qua các biến đổi sinh hoá để chuyển thành các hợp chất ion tan trong nước (cụ thể là các ion NO_3^- và NH_4^+) để cây đồng hoá được.

Ngoài ra phân hữu cơ còn góp phần tạo nên mùn.

2. Phân đạm. Phần lớn phân đạm đều do amoniac tạo ra.

a) Các loại phân đạm.

– Amoniac và phân amoni

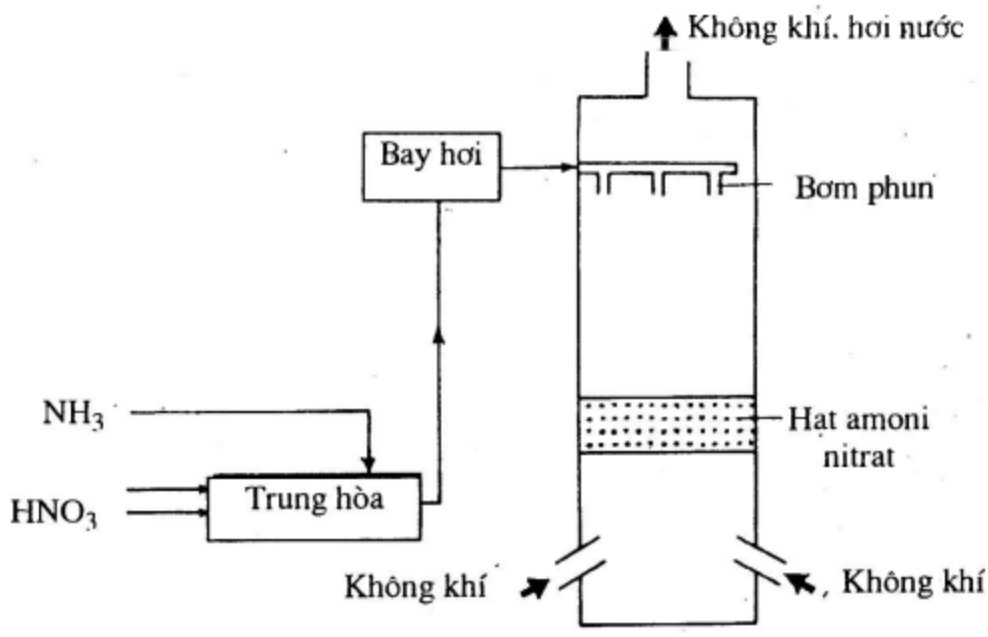
Amoniac được dùng trực tiếp làm phân bón hoặc dưới dạng dung dịch 20%, hoặc dưới dạng amoniac lỏng bơm vào đất.

Nhưng amoniac thường được dùng dưới dạng ion amoni NH_4^+ là những hợp chất ion rắn sử dụng thuận tiện hơn. Phân amoni phổ biến nhất là amoni sunfat, $(NH_4)_2SO_4$.

– Phân nitrat.

Trong đất, nhờ các vi khuẩn nên amoniac bị oxi hoá rồi biến đổi dần thành ion nitrat NO_3^- để cây hấp thụ được. Do đó, các muối nitrat là những phân bón tốt.

Các phân nitrat thông dụng là $NaNO_3$, KNO_3 nhưng được dùng nhiều nhất là phân amoni nitrat, NH_4NO_3 trong đó gồm cả hai ion NH_4^+ và NO_3^-.



Hình 30. Sơ đồ sản xuất amoni nitrat.

$NaNO_3$ được khai thác trong các mỏ ở Chilê là phân bón vô cơ được sử dụng đầu tiên trong lịch sử nông nghiệp (từ năm 1830)

– *Ure*

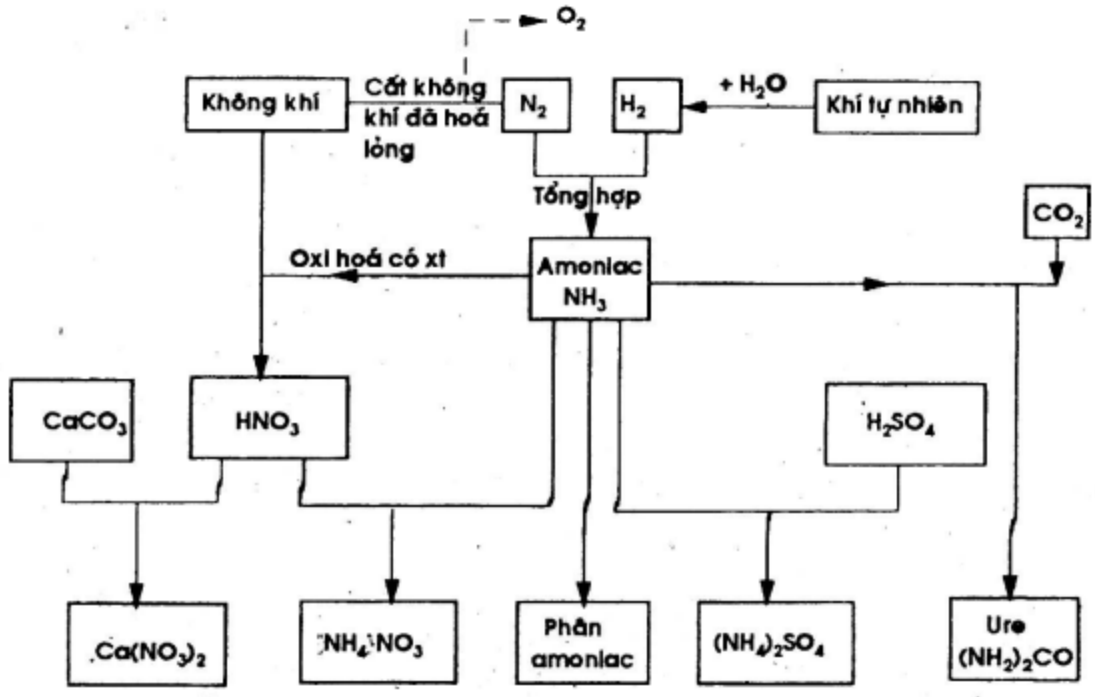
Ure có công thức

$$H_2N-\underset{\underset{O}{\|}}{C}-NH_2 \text{ hay } (NH_2)_2CO$$

Đó là một loại muối trắng, rất dễ tan trong nước. Vi khuẩn trong đất biến đổi ure thành ion NH_4^+ làm cho cây đồng hoá được.

b) Sản xuất phân đạm

– NH_3 được sản xuất bằng phương pháp tổng hợp N_2 và H_2 (đã học ở phần NH_3).



Hình 31. Sơ đồ tổng hợp công nghệ sản xuất phân đạm.

– *Các phân* $NaNO_3$. KNO_3 được sản xuất bằng cách cho axit nitric tác dụng với các muối cacbonat kim loại tương ứng.

– *Phân* NH_4NO_3 được sản xuất bằng cách cho tác dụng HNO_3 với NH_3 :

$$HNO_3 + NH_3 \rightarrow NH_4NO_3 \qquad \Delta H = -154{,}5\,kJ$$

Nhờ có nhiệt phản ứng nên một phần lớn nước bay hơi, phần nước còn lại được bay hơi trong các máy bay hơi tạo thành một chất lỏng rất nóng chứa 98% NH_4NO_3. Sau đó cho vào tháp tạo hạt.

– *Phân amoni sunfat* được sản xuất bằng cách cho axit sunfuric H_2SO_4 tác dụng với amoniac NH_3.

– *Ure* được sản xuất bằng cách cho tác dụng trực tiếp khí cacbonic CO_2 với amoniac NH_3 :

$$CO_2 + 2NH_3 \rightarrow (NH_2)_2CO + H_2O$$

Sơ đồ tổng hợp công nghệ sản xuất phân đạm (H.31).

3. Phân lân

a) Các photphat tự nhiên và supephotphat.

Các quặng photphat tự nhiên có hàm lượng đủ lớn để có thể khai thác được chủ yếu là canxi photphat $Ca_3(PO_4)_2$ – một hợp chất ion gồm ion canxi Ca^{2+} và ion photphat PO_4^{3-}.

Vì canxi photphat rất ít tan trong nước nên cây khó đồng hoá. Vì vậy chỉ có thể nghiền để bón ở những chân ruộng chua (có pH < 7).

– Supephotphat đơn.

Người ta cho tác dụng canxi photphat nghiền nhỏ với axit sunfuric đặc thì được một hỗn hợp gọi là supephotphat đơn.

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 \rightarrow \underbrace{Ca(H_2PO_4)_2 + 2CaSO_4}_{\text{supephotphat đơn}}$$

Supephotphat đơn có các ion đihiđrophotphat dễ tan trong nước hơn photphat tự nhiên rất nhiều – Tuy nhiên nó có nhược điểm là chứa thạch cao, $CaSO_4$ một chất vô dụng trong việc bón cây, chỉ làm tăng thêm chi phí đài tải,...

Công nghệ sản xuất supephotphat sử dụng khoảng 50% lượng H_2SO_4 sản xuất hàng năm thên thế giới.

– Supephotphat kép

Muốn sản xuất supephotphat kép ban đầu người ta điều chế axit photphoric, tách kết tủa $CaSO_4$ rồi trộn bột canxi photphat với dung dịch axit photphoric.

$$Ca_3(PO_4) + 3H_2SO_4 \rightarrow 3CaSO_4\downarrow + 2H_3PO_4$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 \rightarrow \underbrace{3Ca(H_2PO_4)_2}_{\text{supephotphat kép}}$$

Như ta thấy, trong thành phần supephotphat kép không có thạch cao nên giảm được bao bì, giảm kho chứa, giảm chi phí vận tải,... Đây là một loại phân lân có giá trị hơn supephotphat đơn rất nhiều.

Tuy nhiên, việc sản xuất loại phân này đòi hỏi phải đầu tư lớn, giá thành sản phẩm cao.

b) Amophot

Cho axit photphoric tác dụng với amoniac sẽ thu được một hỗn hợp muối amoni đihiđrophotphat, $NH_4H_2PO_4$ và amoni hiđrophotphat $(NH_4)_2HPO_4$ – Hỗn hợp muối này gọi là *amophot*.

Amophot là một loại phân bón phức hợp gồm cả nitơ và photpho.

4. Phân kali

Trong số các muối kali như kali sunfat (K_2SO_4), kali cacbonat (K_2CO_3), kali clorua (KCl) được dùng làm phân bón nhiều nhất.

Kali clorua có trong quặng sinvinit là một hỗn hợp của hai muối kali clorua và natri clorua KCl.NaCl.

Không thể dùng hỗn hợp này để làm phân bón được vì natri clorua có hại cho việc trồng trọt. Vì vậy phải tách KCl ra khỏi NaCl.

Phương pháp tách KCl ra khỏi hỗn hợp dựa vào độ tan khác nhau của hai muối ở những nhiệt độ khác nhau.

Ở nhiệt độ cao, độ tan của KCl lớn hơn độ tan của NaCl rất nhiều. Ở nhiệt độ thấp thì độ tan của NaCl lại cao hơn.

Ví dụ :

Nhiệt độ	20^oC	50^oC	100^oC
Độ tan của NaCl	35,8 g	37,5 g	39,1 g
Độ tan của KCl	34,7 g	48,3 g	56,6 g

Muốn tách KCl ra khỏi hỗn hợp người ta làm như sau :

Đun sôi dung dịch bão hoà NaCl rồi đổ quặng sinvinit (KCl.NaCl) đã tán nhỏ vào. Vì NaCl bão hoà nên chỉ có KCl tan được vào dung dịch này. Gạn dung dịch để tách lượng quặng sinvinit chưa tan hết (chủ yếu là NaCl). Để nguội thì KCl kết tủa lắng xuống còn NaCl vẫn còn lại trong dung dịch.

Làm như vậy nhiều lần, thì có thể tách được KCl.

Phương pháp này có nhược điểm là tốn nhiều năng lượng.

IV – PHƯƠNG HƯỚNG CẢI TIẾN VIỆC SỬ DỤNG PHÂN BÓN HOÁ HỌC

Việc sử dụng phân bón hoá học ngày càng tăng cho phép thu được năng suất mùa màng rất cao.

Tuy nhiên người ta không khỏi lo âu nhận thấy rằng một số rau quả dùng làm thực phẩm có chứa những hoá chất với liều lượng nguy hiểm cho cơ thể con người. Những hoá chất này do sự biến đổi của phân bón mà tạo thành. Chẳng hạn, phân nitrat bị khử thành nitrit và nitroamin là những chất độc hại đối với máu.

Mặt khác, càng dùng nhiều phân bón thì càng gây ô nhiễm các nguồn nước vì nồng độ quá cao của các ion tan.

Như vậy là việc dùng phân bón hoá học cũng có giới hạn của nó. Một trong những hướng hiện nay đang được các viện nghiên cứu trên thế giới tiến hành là nghiên cứu sự cố định nitơ của khí trời do các vi khuẩn thực hiện – Dựa trên những thành tựu của di truyền học, các nhà khoa học đang hoàn thiện quá trình biến đổi nitơ trong không khí thành protein dưới tác dụng của các vi khuẩn.

Họ dự định sẽ gieo trồng những giống lúa mì và giống ngô mới trên những mảnh đất nghèo nitơ mà không cần đưa nitơ từ ngoài vào.

V – KẾT LUẬN

Phân bón là một trong những vũ khí lợi hại chống lại nạn đói trên quy mô toàn cầu.

Thị trường phân bón thế giới là một trong những thị trường sôi động, luôn xảy ra những cuộc đấu tranh quyết liệt để các nước giành ưu thế về nguyên liệu, kĩ thuật, vận tải, giá cả,...

Thị trường đó có quy mô rộng lớn : mỗi năm, thế giới tiêu thụ trên 100 triệu tấn phân bón tính theo đơn vị hữu hiệu (N, P_2O_5, K_2O). Các nguồn nguyên liệu và năng lực sản xuất lại rất không đồng đều : Chỉ riêng Mĩ, Liên Xô (cũ) và Marốc đã sản xuất 75% lượng phân lân toàn thế giới. Nhiều nước hầu như không có nguồn

kali, không có khí thiên nhiên để sản xuất hiđro – một nguyên liệu tốt cần thiết để tổng hợp amoniac.

Ở các nước phát triển, ngành sản xuất phân bón bao giờ cũng là một ngành quan trọng của công nghiệp hoá chất. Ở Pháp chẳng hạn, hàng năm dành khoảng 50% lượng H_2SO_4 sản xuất ra (khoảng 4,5 triệu tấn) để sản xuất supephotphat và 75% axit HNO_3 để sản xuất phân NH_4NO_3.

Mức tiêu thụ phân bón trên thế giới cũng rất khác nhau. Người ta chia làm ba nhóm nước :

1 – Các nước có nền nông nghiệp thâm canh như Tây Âu, Nhật Bản và vài nước châu Á khác. Việc bón phân cân đối giữa ba nguyên tố N, P, K và đạt mức độ cao : trên 200 kg cho mỗi hecta canh tác.

2 – Các nước có nền nông nghiệp quảng canh như Mĩ, Canada, Liên Xô cũ. Việc bón phân cân đối nhưng ở mức độ thấp : chỉ đạt khoảng trên dưới 100 kg cho mỗi hecta canh tác.

3 – Ở những nước đang phát triển chẳng những mức phân bón thấp (khoảng 30 kg trên một hectạ) mà còn mất cân đối nghiêm trọng.

Bảng 7 dưới đây cho biết mức tiêu thụ phân bón ở một số nước trên thế giới vào những năm đầu thập kỉ 80 tính theo triệu tấn N, P_2O_5 và K_2O

Bảng 7

Tên nước	N	P_2O_5	K_2O
Tây Âu	*10,0*	*6,2*	*5,7*
Pháp	2,1	2,0	1,8
CHLB Đức	1,5	0,9	1,2
Anh	1,3	0,5	0,5
Italia	1,1	0,8	0,4
Tây Ban Nha	0,9	0,5	0,3

Đông Âu	*12,0*	*8,2*	*8,6*
Liên Xô (cũ)	7,5	5,5	5,4
Ba Lan	1,3	1,0	1,4
CHDC Đức	0,7	0,4	0,5
Rumani, v.v...	0,8	0,5	0,1
Bắc Mỹ	*11,2*	*5,5*	*6,0*
Mỹ	10,4	4,9	5,6
Canađa	0,8	0,6	0,4
Trung và Nam Mỹ	*2,7*	*2,5*	*1,6*
Brazin	0,8	1,7	1,1
Mêhicô v.v...	0,8	0,2	0,1
Châu Phi	*1,5*	*0,9*	*0,3*
Ai Cập	0,5	0,1	0,0
Nam Phi v.v...	0,4	0,4	0,1
Châu Á và châu Úc	*19,9*	*7,4*	*1,7*
Trung Quốc	10,6	2,1	0,4
Ấn Độ	3,4	1,0	0,5
Nhật	0,8	0,8	0,7
Pakistan	0,8	0,2	0,0
Úc	0,3	0,9	0,1
Toàn thế giới	57,3	31,2	23,9

BÀI TẬP

§1. Các nguyên tố nhóm VA

§2. Nitơ

11.1. Sự biến đổi bán kính nguyên tử, năng lượng ion hoá, độ âm điện của các nguyên tố nhóm VA có theo quy luật nào không ?

11.2. Viết cấu hình electron đầy đủ của các nguyên tử nhóm VA, của ion nitrua, N^{3-} và của ion photphua P^{3-}.

11.3. Bitmut là kim loại hay phi kim ? Vì sao ?

Viết phương trình phản ứng minh hoạ.

11.4. Dựa vào quy luật biến đổi tính chất của các nguyên tố trong bảng tuần hoàn, hãy dự đoán xem tính chất các hợp chất của asen gần với tính chất của các hợp chất của photpho hơn hay của nitơ hơn ? Lấy dẫn chứng.

11.5. Khối lượng nguyên tử trung bình của nitơ là 14,0067đv.C. Biết rằng nitơ có hai đồng vị : $^{14}_{7}N$ (14,00307 đv.C) và $^{15}_{7}N$ (15,00011 đv.C).

Tính tỉ lệ của đồng vị $^{15}_{7}N$ trong nitơ tự nhiên.

11.6. Viết các phương trình phản ứng sau :

$$N_2 + Mg \rightarrow ?$$

$$N_2 + H_2 \rightarrow ?$$

$$N_2 + O_2 \rightarrow ?$$

Viết công thức eletron và công thức cấu tạo của các hợp chất tạo thành.

11.7. Xác định số oxi hoá của nitơ trong các phân tử và các ion sau :

N_2, NO_3^-, NO, NO_2^-, N_2O_4, HNO_3, NH_2^-, HNO_2, NH_4^+, NO_2.

11.8. Trong các hợp chất, nitơ thể hiện những trạng thái oxi hoá nào ? Lấy ví dụ. Xếp các hợp chất theo chiều số oxi hoá của nitơ tăng dần.

§3. Hợp chất của nitơ với hiđro – amoniac – muối amoni.

11.9. Viết phương trình phản ứng sau :

$$CH_4 \text{ (khí)} + H_2O \text{ (hơi)} \xrightarrow[Ni]{600^oC} ?$$

$$C + H_2O \xrightarrow{1000^oC} ?$$

Tại sao lại nói : giá thành của NH_3 phụ thuộc chủ yếu vào giá thành của H_2 ?

11.10. Cho biết hằng số cân bằng của phản ứng :

$$N_2 + 3H_2 \leftrightarrows 2NH_3$$

ở 25^oC $\quad K_{25^oC} = 7{,}6.10^2$

ở 450^oC $\quad K_{450^oC} = 6{,}5.10^{-3}$

a) Các giá trị của hằng số cân bằng trên cho biết điều gì ? Tại sao như vậy ?

b) Ảnh hưởng của áp suất, của nồng độ chất phản ứng, của xúc tác đến việc sản xuất amoniac như thế nào ?

11.11. Vẽ cấu hình không gian của các phân tử và ion : NH_3 và NH_4^+ biết rằng có sự lai hoá ở nguyên tử trung tâm.

11.12. Viết phương trình phản ứng :

a) Giữa khí NH_3 và khí HCl.

b) Giữa khí NH_3 và dung dịch HCl.

c) Nhiệt phân muối amoni nitrat.

d) Đốt amoniac với oxi không có xúc tác.

e) Đốt amoniac với oxi có xúc tác platin.

11.13. Viết hai phương trình phản ứng chứng tỏ NH_3 là một bazơ.

11.14. Viết phương trình phản ứng của NH_3 với dung dịch muối đồng sunfat, muối sắt(II) clorua và muối sắt(III) clorua. Mô tả hiện tượng xảy ra.

11.15. Phản ứng tổng hợp NH_3, sản xuất được 1000 tấn/ngày. Giả định rằng tất cả hiđro dùng cho việc tổng hợp amoniac đều lấy từ metan, và nitơ lấy từ không khí.

a) Tính thể tích không khí và thể tích metan tiêu thụ mỗi ngày (đktc).

b) Tính khối lượng axit nitric 50% có thể sản xuất được từ 1000 tấn amoniac.

§4. Hợp chất của nitơ với oxi : các oxit và oxiaxit

11.16. Viết các phương trình phản ứng điều chế nitơ oxit, NO. Nêu rõ điều kiện phản ứng.

11.17. Viết công thức electron và công thức cấu tạo của phân tử NO. Nhận xét về số electron hoá trị trong phân tử.

11.18. a) Viết công thức electron và công thức cấu tạo của phân tử nitơ đioxit, NO_2.

b) Từ cấu tạo phân tử, hãy giải thích vì sao các phân tử NO_2 lại dễ trùng hợp thành phân tử N_2O_4.

11.19. Cho biết :

$$2NO_2 \text{ (khí)} \leftrightarrows N_2O_4 \text{ (khí)}$$

màu nâu không màu

Ở nhiệt độ phòng lọ đựng NO_2 có màu nâu, khi ngâm vào nước đá thì lại mất màu.

Hỏi : phản ứng trên toả nhiệt hay thu nhiệt ?

11.20. Một số hợp chất chứa nitơ được sử dụng làm chất nổ như amoni nitrat (NH_4NO_3), hiđrazin (N_2H_4), kali nitrat (KNO_3),...

a) Những chất đó có tính chất gì chung ?

b) Tính chất đó có liên quan gì với ứng dụng của chúng ?

11.21. So sánh tính chất của đinitơ pentaoxit (N_2O_5) và điphotpho pentaoxit (P_2O_5) ; của axit nitric (HNO_3) và axit photphoric (H_3PO_4).

11.22. Biết rằng nhiều oxit của nitơ N_xO_y gây ô nhiễm môi trường. Hãy viết các phương trình phản ứng quan trọng để minh hoạ.

11.23. Viết phương trình phản ứng của axit nitric với hai kim loại, hai phi kim. Nêu rõ điều kiện của phản ứng.

11.24. a) Viết các phương trình phản ứng điều chế axit nitric bằng phương pháp oxi hoá amoniac.

b) Tại sao khi cho khí NO tác dụng với oxi để tạo thành NO_2 lại phải làm lạnh hỗn hợp khí và sau đó khi cho NO_2 hợp nước cũng phải làm như vậy ?

11.25. Axit nitric đặc trên thị trường có nồng độ 69,5% và d = 1,42.

a) Tính nồng độ mol của dung dịch axit đó.

b) Tính thể tích axit đặc cần dùng để pha 10 lít dung dịch HNO_3 có nồng độ 6M ?

11.26. Hãy trình bày chu trình của nitơ trong tự nhiên.

§6. Photpho

§7. Axit photphoric

11.27. Năng lượng liên kết ba P ≡ P là 485 kJ/mol và năng lượng liên kết đơn P – P là 213 kJ/mol.

Ở điều kiện thường (25°C, p = 1 atm), photpho tồn tại ở dạng phân tử P_4 chứ không phải P_2.

Tại sao điều kiện thường nitơ tồn tại ở dạng phân tử N_2 chứ không phải phân tử N_4 ? Cho biết năng lượng liên kết ba N ≡ N là 946 kJ/mol và năng lượng liên kết đơn N – N là 195 kJ/mol.

11.28. So sánh tính chất của N_2 và P_4.

Giải thích sự khác biệt.

11.29. Photpho tạo thành hai clorua là PCl_3 và PCl_5

– Liên kết trong hai hợp chất trên là liên kết gì ? Tại sao ?

– Viết công thức cấu tạo của các phân tử đó.

11.30. Viết phương trình phản ứng giữa :

– Photpho và clo (với lượng clo hạn chế).

– Photpho và clo (với lượng clo dư).

Cho sản phẩm của mỗi phản ứng trên tác dụng với nước thì tạo ra axit photphorơ H_3PO_3 và axit photphoric H_3PO_4. Hãy viết phương trình phản ứng.

11.31. Nêu các phương pháp điều chế axit photphoric.

Viết các phương trình phản ứng minh hoạ.

11.32. Các chất tẩy rửa thông thường chứa 25% khối lượng natri trimetaphotphat $Na_3(PO_3)_3$

a) Tính tỉ lệ % photpho chứa trong chất tẩy rửa.

b) Trong 10g chất tẩy rửa có bao nhiêu gam photpho ?

11.33. $CaHPO_4$ là thành phần tẩy sạch răng trong kem đánh răng. Hãy viết phương trình phản ứng điều chế chất này.

11.34. Muối natri của axit hipophotphorơ, ion hipophotphorit ($H_2PO_2^-$) trong môi trường bazơ là một chất khử tốt trong công nghệ mạ kim loại.

$$H_2PO_2^- + 3OH^- \rightarrow HPO_3^{2-} + 2H_2O + 2e\ ;\ E^o = 1{,}6V$$

Hỏi :

a) Nó có thể khử được dung dịch muối kẽm 1M thành kẽm trong môi trương bazơ được không ?

b) Nó có thể khử được dung dịch muối Cr^{3+} 1M thành Cr được không ?

Cho biết :

$$[Zn(OH)_4]^{2+} + 2e \rightarrow Zn + 4OH^-\ ;\ E^o = -1{,}22V$$

$$[Cr(OH)_3] + 3e \rightarrow Cr + 3OH^-$$

11.35. Khi cho bazơ tác dụng với huyền phù P_4 trong nước thì tạo ra ion $H_2PO_2^-$ và khí photphin (PH_3).

Viết phương trình phản ứng mô tả quá trình trên.

11.36. Trong các tạp chí thương mại, khi nói về lượng axit photphoric H_3PO_4 sản xuất hàng năm, bao giờ người ta cũng biểu diễn bằng lượng P_2O_5 tương đương. Biết rằng P_2O_5 hợp nước thì tạo thành H_3PO_4. Như vậy lượng axit H_3PO_4 sản xuất ra được tính từ lượng P_2O_5 nhân với 1,38.

a) Tại sao hệ số chuyển đổi từ P_2O_5 sang H_3PO_4 lại là 1,38 ?

b) Năm 1988, lượng P_2O_5 sản xuất ra là 11,7 triệu tấn. Vậy lượng H_3PO_4 là bao nhiêu ?

§8. Phân bón hoá học

11.37. Một dung dịch amoniac thương mại có tỉ khối d = 0,925 và chứa 20% amoniac.

Tính nồng độ mol của dung dịch đó.

11.38. Tính khối lượng nitơ chứa trong 100 kg mỗi phân đạm sau : amoniac (NH_3), ure $(NH_2)_2CO$, amoni sunfat $(NH_4)_2SO_4$, amoni nitrat (NH_4NO_3).

Xếp các phân đạm trên theo giá trị của nitơ tăng dần.

11.39. – Tính lượng K_2O chứa trong 100 kg phân lân KCl.

– Tính lượng P_2O_5 chứa trong 100 kg canxi photphat, $Ca_3(PO_4)_2$ và trong 100 kg canxi đihiđrophotphat, $Ca(H_2PO_4)_2$.

11.40. Tính thể tích không khí cần thiết để oxi hoá một lít khí NH_3.

Tính tổng thể tích khí (kể cả sản phẩm và các chất có mặt trong phản ứng) thu được nếu :

– NH_3 được oxi hoá đến NO.

– NH_3 được oxi hoá đến NO_2.

Các thể tích khí được đo trong cùng điều kiện. Thể tích không khí tính theo mol : 80% nitơ, 20% oxi.

11.41. Người ta có một tấn amoniac và $2m^3$ axit nitric (d = 1,52)

a) Tính khối lượng NH_4NO_3 tối đa có thể thu được.

b) Lượng phân này được dùng để bón cho đất trồng khoai tây, cứ 130 kg cho một hecta.

Vậy có thể bón cho bao nhiêu hecta ?

11.42. a) Viết phương trình phản ứng của H_2SO_4 và canxi photphat, $Ca_3(PO_4)_2$ để điều chế supephotphat đơn.

Tính lượng P_2O_5 chứa trong 100 kg supephotphat đơn.

b) Viết phương trình phản ứng điều chế supephotphat kép.

Tính lượng P_2O_5 chứa trong 100 kg supephotphat kép.

11.43. Viết phương trình phản ứng sau đây và xét xem phản ứng nào là phản ứng oxi hoá - khử ?

a) Phản ứng điều chế ure từ khí cacbonic và amoniac.

b) Phản ứng giữa H_2SO_4 loãng dư và HNO_3 đặc dư với dung dịch amoniac.

c) Phản ứng giữa NO_2 với dung dịch NaOH để tạo thành $NaNO_3$ và $NaNO_2$.

THỰC HÀNH

Bài 1 – Tính chất oxi hoá của axit nitric

Thí nghiệm 1. Tác dụng của axit nitric đặc với đồng

Rót vào ống nghiệm khoảng 1 ml dung dịch axit nitric, HNO_3 đặc (khoảng 70%, d = 1,42) rồi cho vào đó vài mảnh đồng vụn.

Nhận xét hiện tượng. Viết phương trình phản ứng, giải thích hiện tượng.

Thí nghiệm 2. Tác dụng của axit nitric loãng với đồng

Rót vào ống nghiệm khoảng 1 ml dung dịch axit nitric loãng (khoảng 30%, d = 1,18) rồi cho vào đó vài mảnh đồng vụn. Đậy chặt ống nghiệm. Sau hai, ba phút đem ra chỗ sáng cho dễ quan sát rồi mở nút. Nhận xét hiện tượng. Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

So sánh kết quả của hai thí nghiệm trên.

Thí nghiệm 3. Tác dụng của axit nitric rất loãng với kẽm

Lấy khoảng 2 ml dung dịch axit nitric rất loãng (khoảng 20%, d = 1,12) vào một ống nghiệm và cho vào đó một hạt kẽm.

Để yên khoảng 10 phút. Nhận xét hiện tượng.

Biết rằng khi cho axit nitric rất loãng tác dụng với kẽm, có thể tạo ra ion NH_4^+ theo phương trình phản ứng sau :

$$4Zn + NO_3^- + 10H^+ \rightarrow 4Zn^{2+} + NH_4^+ + 3H_2O$$

– Hãy viết phương trình phản ứng dưới dạng phân tử.

– Bằng cách nào chứng minh được rằng trong dung dịch có ion NH_4^+ ?

Làm thí nghiệm, nhận xét kết quả.

Thí nghiệm 4. Tác dụng của axit nitric đặc với cacbon

Cho vào chén sứ một ít bột than (hoặc mồ hóng) rồi đun nhẹ. Rỏ vào chén từng giọt axit nitric đặc (khoảng 70%).

Quan sát hiện tượng. Viết phương trình phản ứng, biết rằng trong phản ứng này cacbon bị oxi hoá lên mức +4 còn HNO_3 bị khử tới mức $\overset{+4}{N}$.

Chú ý : – Phản ứng không xảy ra nếu HNO_3 loãng.

– Axit nitric đặc, nóng rất nguy hiểm, phải hết sức cẩn thận.

Bài 2 – Sự nhiệt phân của muối amoni và muối nitrat

Thí nghiệm 1. Sự nhiệt phân muối NH_4Cl

Lấy một ít tinh thể NH_4Cl cho vào ống nghiệm. Để nghiêng ống nghiệm và đun trên đèn cồn.

Có hiện tượng gì xảy ra. Viết phương trình phản ứng . Giải thích.

(Cho biết ở 350°C, NH_4Cl thăng hoa nghĩa là chuyển thẳng từ trạng thái rắn sang trạng thái khí mà không qua trạng thái lỏng).

Thí nghiệm 2. Sự nhiệt phân muối NH_4Cl (có thể làm thí nghiệm 1 hoặc thí nghiệm 2)

Quấn một sợi dây đồng vào đầu một que thuỷ tinh rồi hơ nóng trên đèn cồn sao cho dây đồng trở nên đen (bị phủ một lớp oxit đồng). Đưa nhanh sợi dây đồng

đã bị nung đỏ đó vào một chén nhỏ đựng amoni clorua (NH_4Cl) ; trên miệng chén đã để sẵn một mảnh giấy quỳ tẩm ướt.

Quan sát sự đổi màu của giấy quỳ và sự đổi màu của bề mặt sợi dây đồng. Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Thí nghiệm 3. Sự nhiệt phân muối nitrat kim loại kiềm

Đổ một ít kali nitrat vào ống nghiệm nung nóng. Đưa que đóm vừa tắt còn tàn đỏ vào ống nghiệm trong khi đang xảy ra phản ứng.

Quan sát thấy hiện tượng gì xảy ra ? Viết phương trình phản ứng và giải thích.

Chú ý : Có thể chứng tỏ được sự tạo thành kali nitrit (KNO_2) bằng cách sau : để nguội ống nghiệm trong đó KNO_3 đã bị phân tích rồi rót vào đó một ít axit sunfuric loãng, sẽ thấy nitơ đioxit màu nâu bay lên.

$$2KNO_2 + H_2SO_4 \rightarrow 2HNO_2 + K_2SO_4$$

$$3HNO_2 \rightarrow HNO_3 + H_2O + 2NO$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

Thí nghiệm 4. Sự nhiệt phân muối chì nitrat $Pb(NO_3)_2$

Lấy một ít tinh thể chì nitrat $Pb(NO_3)_2$, cho vào một ống nghiệm chịu nóng. Đun cẩn thận ống nghiệm cho đến khi màu của chất rắn thay đổi. Nhúng que đóm vừa tắt còn tàn đỏ vào ống nghiệm trong khi đang xảy ra phản ứng. Có hiện tượng gì xảy ra ? Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Bài 3. Nhận biết các ion nitrat (NO_3^-), amoni (NH_4^+) và photphat (PO_4^{3-}).

Thí nghiệm 1.

Rót vào ống nghiệm từ 1 – 2 ml HNO_3 loãng (trong đó có các ion H^+, NO_3^-). Cho vào ống vài mảnh đồng vụn.

Quan sát hiện tượng. Viết phương trình phản ứng dưới dạng ion. Giải thích.

Thí nghiệm 2.

a) Rót vào ống nghiệm 1 – 2 ml dung dịch muối KNO_3 (trong đó có các ion K^+, NO_3^-) Cho vào ống vài mảnh đồng vụn. Để 2 – 3 phút. Có hiện tượng gì xảy ra không ?

b) Nhỏ vào ống nghiệm trên khoảng 0,5 ml H_2SO_4 đặc. Quan sát hiện tượng. Viết phương trình phản ứng dưới dạng ion. Giải thích.

c) Kết luận : ion nitrat NO_3^- chỉ bị khử trong môi trường nào ?

Thí nghiệm 3.

Rót 2 – 3 ml dung dịch muối NH_4Cl đậm đặc (trong đó có các ion NH_4^+ và Cl^-) vào một ống nghiệm. Thêm khoảng 0,5 ml dung dịch NaOH đậm đặc. Để một mảnh giấy quỳ đỏ thấm ướt lên miệng ống nghiệm.

Đun nhẹ ống nghiệm.

Có hiện tượng gì xảy ra ? Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Thí nghiệm 4.

Lấy ba ống nghiệm.

Ống thứ nhất đựng 1 ml dung dịch muối natri nitrat $NaNO_3$

Ống thứ hai đựng 1 ml dung dịch muối amoni sunfat $(NH_4)_2SO_4$

Ống thứ ba đựng 1 ml dung dịch muối natri photphat Na_3PO_4

Đổ vào mỗi ống 0,5 ml dung dịch $MgCl_2$.

Nhận xét hiện tượng. Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Bài 4. Phân bón hoá học

Thí nghiệm 1.

Quan sát mẫu các loại phân bón hoá học : amoni nitrat, amoni sunfat, supephotphat và phân kali.

– Màu sắc, dạng bề ngoài (tinh thể, bột,...) ?

– Dùng thìa cà phê, lấy khoảng nửa thìa mỗi loại phân hoá bón vào một ống nghiệm. Lấy khoảng 5 – 6 ml nước vào mỗi ống. Lắc ống nghiệm. Quan sát sự hoà tan của mỗi loại phân bón.

Ghi theo bảng sau :

Tên phân bón	Công thức hoá học	Màu sắc	Dạng bề ngoài	Tính tan

Thí nghiệm 2.

San đôi dung dịch amoni nitrat vừa pha trên vào một ống nghiệm khác. Chọn hoá chất thích hợp cho vào mỗi ống nghiệm để chứng tỏ rằng trong dung dịch có ion amoni NH_4^+ và ion nitrat NO_3^-.

Quan sát các hiện tượng xảy ra. Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Thí nghiệm 3.

Lấy một ít dung dịch phân đạm hai lá $(NH_4)_2SO_4$.

Làm thế nào để chứng minh được rằng trong dung dịch đó có ion NH_4^+ và ion SO_4^{2-} ? Quan sát các hiện tượng xảy ra.

Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Thí nghiệm 4.

Phân biệt dung dịch supephotphat $Ca(H_2PO_4)_2$ và dung dịch phân kali clorua KCl. Lấy khoảng 1 – 2 ml dung dịch mỗi loại vào hai ống nghiệm. Nhỏ vài giọt dung dịch $AgNO_3$ vào từng ống.

Quan sát màu kết tủa tạo thành trong hai ống. Viết các phương trình phản ứng.

Chương XII

NHÓM CACBON – SILIC

§1. CÁC NGUYÊN TỐ NHÓM IVA

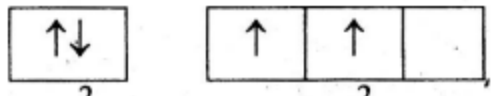
Nhóm IVA gồm các nguyên tố cacbon (C), silic (Si), gemani (Ge), thiếc (Sn) và chì (Pb).

Trong nhóm IVA, cacbon là nguyên tố cơ sở của giới sinh vật, còn silic là nguyên tố cơ sở của các khoáng vật (xem bảng 8 trang 173).

Nhận xét chung

1. Cấu hình electron

Các nguyên tố nhóm IVA đều được đặc trưng bằng cấu hình electron lớp ngoài cùng $ns^2\ np^2$.



ns^2 np^2

Với cấu hình electron đó, có thể thấy được các nguyên tố trong nhóm có các trạng thái oxi hoá – 2, + 2, – 4, + 4 tùy thuộc vào độ âm điện của các nguyên tố liên kết với chúng.

2. Sự biến đổi tính chất của các nguyên tố trong nhóm

Theo chiều từ cacbon đến chì, bán kính nguyên tử tăng đều đặn. Vì bán kính nguyên tử tăng dần, kích thước nguyên tử ngày càng lớn nên chẳng những liên kết giữa hạt nhân và electron trong nguyên tử ngày càng yếu mà liên kết giữa các nguyên tử cũng ngày càng yếu. Vì vậy, nhiệt độ nóng chảy, nhiệt độ sôi, năng lượng ion hoá ngày càng giảm.

Liên kết giữa các nguyên tử trong tinh thể chuyển từ liên kết cộng hoá trị ở cacbon, silic sang liên kết kim loại ở thiếc, chì. Sự tăng tính kim loại theo chiều từ trên xuống dưới làm cho độ âm điện nói chung là giảm, khối lượng riêng và độ dẫn điện ngày càng tăng.

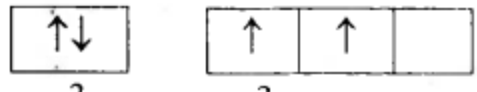
Trong nhóm IVA, cacbon và silic là những phi kim, gemani vừa có tính phi kim vừa có tính kim loại, thiếc và chì là những kim loại thực sự.

Bảng 8. Một số tính chất của các nguyên tố nhóm IVA

Nguyên tố	Số hiệu nguyên tử	Khối lượng nguyên tử (đv. C)	Nhiệt độ nóng chảy (^oC)	Khối lượng riêng (g/cm^2)	Tính dẫn điện	Bán kính nguyên tử (Å)	Cấu hình electron	Năng lượng ion hoá (kJ/mol)	Độ âm điện
C	6	12,01	3550 (than chì)	2,26	Không dẫn điện (kim cương), khá tốt (than chì)	0,77	$2s^2 2p^2$	1086	2,55
Si	14	28,08	1410	2,33	Bán dẫn điện	1,17	$3s^2 3p^2$	786	1,9
Ge	32	72,61	937	5,32	Bán dẫn điện	1,22	$4s^2 4p^2$	762	2,0
Sn	50	118,71	232 (thiếc trắng)	7,30 (thiếc trắng)	Dẫn điện	1,40	$5s^2 5p^2$	708	1,8
Pb	82	207,2	328	11,34	Dẫn điện tốt	1,46	$6s^2 6p^2$	715	2,1

§2. CACBON

I – CẤU HÌNH ELECTRON. $1s^2\ 2s^2\ 2p^2$



$2s^2$ $\quad\quad$ $2p^2$

Vì năng lượng cần thiết để tách cả bốn electron ra khỏi nguyên tử là quá lớn nên cacbon không có ion C^{4+}.

Mặt khác, cacbon cũng không thể nhận cả bốn electron (do các electron mang điện tích cùng dấu đẩy nhau) nên không có ion C^{4-}. Tuy nhiên cacbon thể hiện số oxi hoá –4 (thí dụ trong CH_4), –2 (thí dụ trong C_2H_4), +2 (thí dụ trong CO), +4 (thí dụ trong CO_2).

Vì năng lượng liên kết C – C (347 kJ/mol) và năng lượng liên kết C – H (414 kJ/mol) khá lớn nên cacbon có khuynh hướng tạo thành các mạch hở và mạch vòng hidrocacbon.

Liên kết đôi C = C và liên kết ba C ≡ C cũng là phổ biến.

Cacbon là nguyên tố duy nhất có số hợp chất lớn tới mức phải có một ngành hoá học riêng để nghiên cứu chúng : đó là ngành hoá học hữu cơ. Tên hoá học hữu cơ xuất phát từ chỗ những hợp chất chủ yếu tạo nên thực vật và động vật đều chứa cacbon.

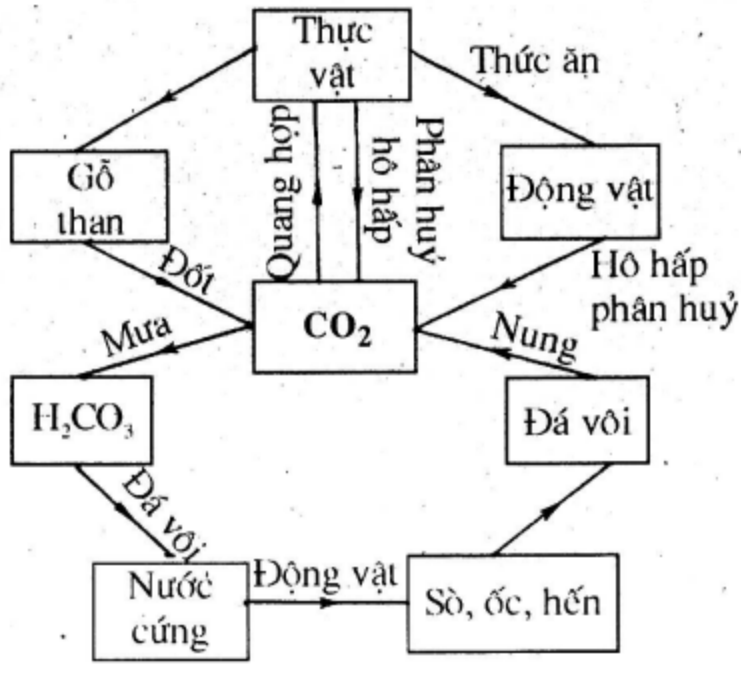
Trong hoá học vô cơ ta chỉ nghiên cứu cacbon, các oxit của cacbon, axit cacbonic và các muối cacbonat.

II – TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN. CÁC DẠNG THÙ HÌNH

Cacbon chiếm khoảng 0,08% vỏ Quả Đất và khí quyển. Trong vỏ Quả Đất, nó tồn tại chủ yếu trong than đá, dầu mỏ, canxi cacbonat hay magie cacbonat.

Cacbon cũng tồn tại trong các mỏ kim cương hay than chì (graphit).

Trong khí quyển, nó tồn tại dưới dạng khí cacbonic CO_2 và đó là kho dự trữ cho phản ứng quang tổng hợp đối với cây cối.



Hình 32. Chu trình cacbon trong thiên nhiên.

Sinh giới (thực vật, động vật, người) đều được tạo nên từ vô số các phân tử có chứa cacbon. Sơ đồ trên trình bày tóm tắt chu trình cacbon trong tự nhiên.

Cacbon tồn tại dưới *bốn dạng thù hình* là kim cương, than chì, than muội và fuleren.

Hai dạng dạng thù hình kim cương và than chì có những tính chất vật lí trái ngược nhau.

Kim cương	*Than chì*
– Chất rắn hoàn toàn trong suốt, không màu, khúc xạ ánh sáng rất đẹp nên được dùng làm đồ trang sức.	– Chất rắn màu xám đậm, không trông qua được, phản xạ ánh sáng trên bề mặt giống kim loại.
– Khối lượng riêng D = 3,5 g/cm^3.	– Khối lượng riêng D = 2,2 g/cm^3, nhẹ hơn kim cương nhiều.
– Cứng nhất trong tất cả các chất rắn tự nhiên.	– Mềm, sờ thấy nhờn.
– Cách điện.	– Dẫn điện tốt.
– Dẫn nhiệt kém.	– Dẫn nhiệt tốt.

– Về tính chất vật lí, kim cương và than chì giống nhau ở một điểm quan trọng : cả hai đều chịu nóng, ngay ở nhiệt độ rất cao (1300^{o}C) cũng không bay hơi.

Những tính chất khác nhau và giống nhau đó là do cấu trúc tinh thể của kim cương và than chì gây ra.

Trong thương mại khối lượng của kim cương được tính theo đơn vị cara (1 cara = 0,20 gam).

1. Cấu trúc tinh thể kim cương

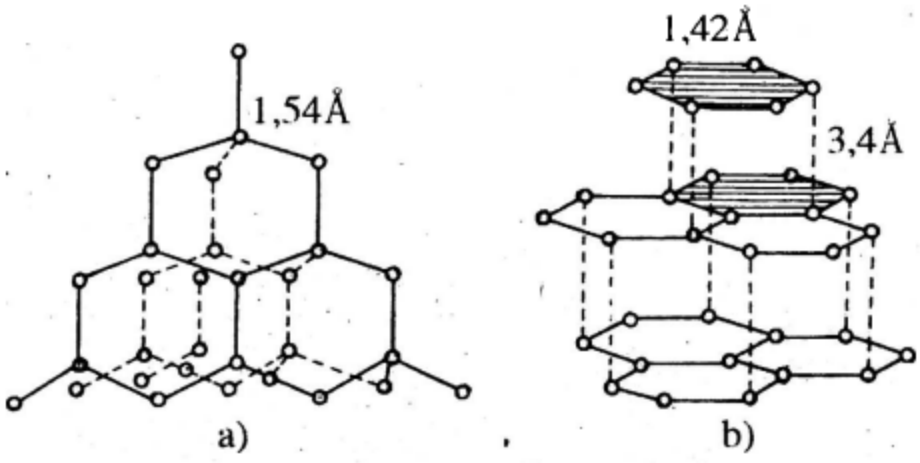
Mạng tinh thể kim cương gồm những nguyên tử cacbon lai hoá sp^3 hay lai hoá tứ diện. Mỗi nguyên tử cacbon liên kết với bốn nguyên tử cacbon lân cận bằng bốn cặp electron chung. Các nguyên tử này nằm trên bốn đỉnh của một tứ diện đều. Mỗi nguyên tử cacbon ở đỉnh lại liên kết với bốn nguyên tử cacbon khác. Độ dài liên kết C – C bằng 1,54 $\overset{o}{A}$.

Tinh thể kim cương thuộc mạng tinh thể nguyên tử điển hình, các liên kết rất bền vững, không có electron tự do, do đó kim cương rất cứng, không dẫn điện và có nhiệt độ nóng chảy cao (3750^{o}C).

2. Cấu trúc tinh thể than chì

Ở nhiệt độ và áp suất thường, than chì là dạng thù hình bền nhất của cacbon.

Mạng tinh thể than chì gồm những nguyên tử cacbon lai hoá theo kiểu sp^2 hay lai hoá tam giác được sắp xếp thành từng lớp phẳng những vòng sáu cạnh. Mỗi nguyên tử cacbon ở tâm của một tam giác đều. Như vậy liên kết trong một lớp là liên kết cộng hoá trị có độ dài liên kết C – C là 1, 42 $\mathring{A}$.



Hình 33. Cấu trúc tinh thể
– Kim cương (a)
– Than chì (b)

Tuy nhiên, khoảng cách giữa hai nguyên tử cacbon thuộc các lớp lân cận nhau là 3,4 $\mathring{A}$ và các lớp được liên kết với nhau bằng lực VanđeVan yếu. Vì vậy khi vạch trên giấy, nó để lại một vạch đen gồm rất nhiều lớp.

Các lớp trong tinh thể có thể trượt lên nhau do đó than chì có thể dùng làm chất bôi trơn (là phụ gia của những dầu máy). Một số hợp chất như CO_2, H_2O, NH_3 có khả năng khuếch tán vào giữa các lớp, có tác dụng như những cái đệm làm tăng thêm tính nhờn của than chì.

Đối với mỗi nguyên tử cacbon, chỉ có ba trong bốn số electron là tham gia vào việc tạo thành liên kết δ, còn electron thứ tư thì tạo thành một hệ thống xen phủ π với các nguyên tử cacbon bao quanh. Các electron này khá tự do làm cho than chì có tính dẫn điện.

Sự chuyển hoá lẫn nhau giữa kim cương và than chì

Như trên đã nêu, ở điều kiện bình thường thì than chì là dạng thù hình bền của cacbon. Nếu để tự nhiên thì kim cương sẽ chuyển hoá thành than chì. Tuy vậy, nếu

ở điều kiện thường, quá trình tự chuyển hoá này xảy ra vô cùng chậm chạp : phải hàng triệu năm. Còn nếu ở nhiệt độ cao (1800^o – 1850^oC) không có không khí thì kim cương sẽ biến thành than chì.

Ngược lại ở nhiệt độ và áp suất rất cao (khoảng 2 000°C và 100 000 atm) thì than chì sẽ biến đổi thành kim cương.

3. Fuleren : dạng tinh thể thứ ba của cacbon

Ngoài hai dạng tinh thể kim cương và than chì đã biết từ lâu, gần đây (năm 1985) người ta đã khám phá ra dạng tinh thể thứ ba của Cacbon trong bồ hóng. Đến năm 1990 người ta đã sản xuất được lượng lớn và năm 1996 giải thưởng Nobel đã được trao cho phát minh này.

Phân tử Fuleren C_{60} có dạng một quả bóng đá, gồm 60 nguyên tử cacbon ở 60 đỉnh và có 32 mặt (20 mặt lục giác và 12 mặt ngũ giác), có cấu trúc isosahedral.

Mỗi nguyên tử C có lai hoá sp^2 tạo thành hai liên kết đơn và một liên kết đôi với các nguyên tử C lân cận ; nguyên tử C này nằm ở điểm nối của một vòng 5 cạnh và hai vòng 6 cạnh.

Khoảng rỗng bên trong quả bóng đá Fuleren rộng tới 5 Å, đủ lớn để chứa các nguyên tử khác, đặc biệt là các kim loại. Chẳng hạn khi nguyên tử các kim loại kiềm như K, Rb, hay Co xâm nhập vào khoảng rỗng giữa quả bóng Fuleren, hợp chất có tính dẫn,...

Fuleren tạo ra một dòng họ mới : Các Fuleren C_{70}, C_{84},.. mở ra một ngành tổng hợp các vật liệu mới,...

Với hình dạng đặc thù, các phân tử Fuleren được đặc biệt quan tâm để tạo ra những chế phẩm mới như chất bôi trơn, nhiên liệu tên lửa, chất siêu dẫn, các polime kiểu (C_{60}) - R - (C_{60}), thuốc chữa bệnh ung thư, chữa bệnh AIDS,...

Ống Nano - Một biến dạng của dòng Fuleren

Ống than Nano giống như một quả mướp dài, với đường kính vài nanomet (nm)* với chiều dài tới vài trăm micromet (10^{-6}m) và trong điều kiện thích nghi, có thể dài đến milimet.

---

* Nhỏ hơn bề dày sợi tóc 100.000 lần

Người đầu tiên phát hiện ra ống than Nano là hai nhà khoa học Nga Raduskevich và Lukyanovich vào đầu thập niên 50 của thế kỷ trước nhưng bị lãng quên. Kể từ năm 1991, sau báo cáo của Ligima thì việc nghiên cứu ống than nano bùng phát như bão hỏa. Cho đến nay (2009) đã 18 năm, việc nghiên cứu cơ bản và triển khai ứng dụng của ống than vẫn không giảm tốc.

Vì sao vậy ?

Vì càng ngày càng cho thấy ống than nano có những đặc tính mới lạ và nhiều chức năng ưu việt, đưa đến nhiều tiềm năng ứng dụng sâu xa với khả năng thay thế vật liệu hiện có hay đề xuất những ứng dụng hoàn toàn mới.

Sau đây là vài ví dụ.

• Ống than Nano có độ cứng, độ bền siêu việt và truyền nhiệt tốt, nó cứng hơn thép 5 lần, bền hơn thép 160 lần nhưng lại nhẹ hơn thép 6 lần!

Dùng làm chất gia cường cho các chất polime.. Các polime có giá rẻ, dễ chế biến, nhẹ nhưng giòn, dễ gãy nứt chỉ cần thêm 1% ống than nano có tính cứng tăng gấp 5 lần (hàng năm, hãng Hyperion Catalysis International của Mỹ đã sản xuất hàng chục tấn ống nano để chế tạo nanocomposite (giữa polime và ống nano) cho công nghệ xe hơi)

• Cấu trúc của ống có thể được thiết kế để thay đổi độ dẫn điện từ mức độ của kim loại đồng đến chất bán dẫn.

• Ống than Nano có tiềm năng thay thế silic và các chất bán dẫn hiện nay đang thống trị thương trường máy vi tính và các thiết bị điện tử nhằm thu nhỏ tối đa kích cỡ các linh kiện.

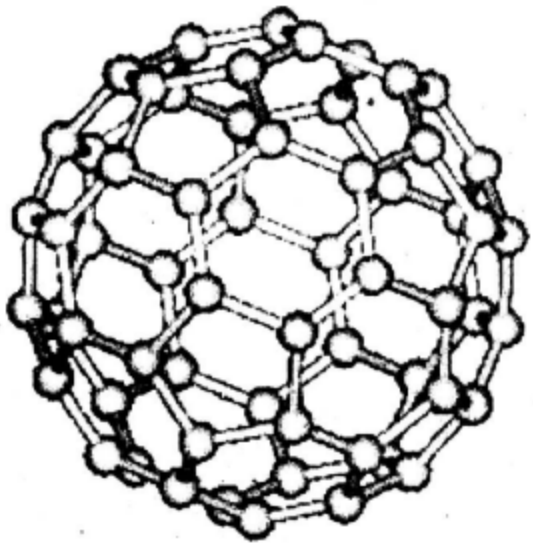
... Các nhà khoa học gọi ống than nano là vật liệu thần kỳ của thế kỷ XXI (hay nàng lọ lem của thế kỷ XXI) !

Chú ý: Sợi cacbon hiện có trên thương trường nhưng không phải sợi làm từ ống than nano. Loại sợi này đặc ruột, có đường vài micromet được chế tạo từ sự nhiệt phân polyacrylonitril. Sợi được xe thành sợi to rồi dệt thành "vải" cho các ứng dụng gia cường.

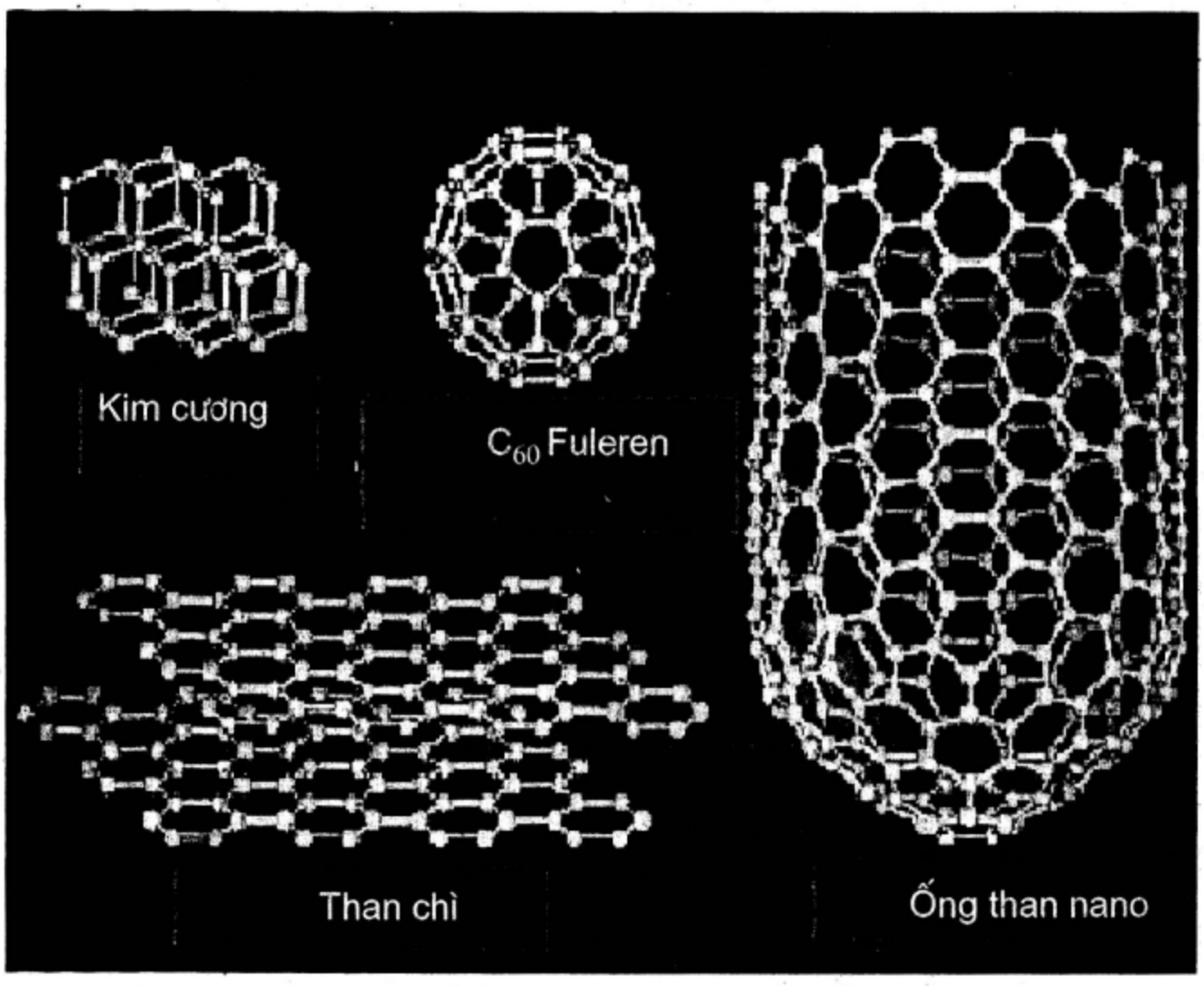
Theo:

– Tiến sỹ Trương Văn Tân - [Viện khoa học và kỹ thuật Australia] – Từ polime dẫn điện đến ống than nano. NXB Trẻ TP. Hồ Chí Minh 2008

– Giáo sư Michael Duncan [Đại học Georgia – Mỹ] – General Chemistry Saunders College Publishing 1997

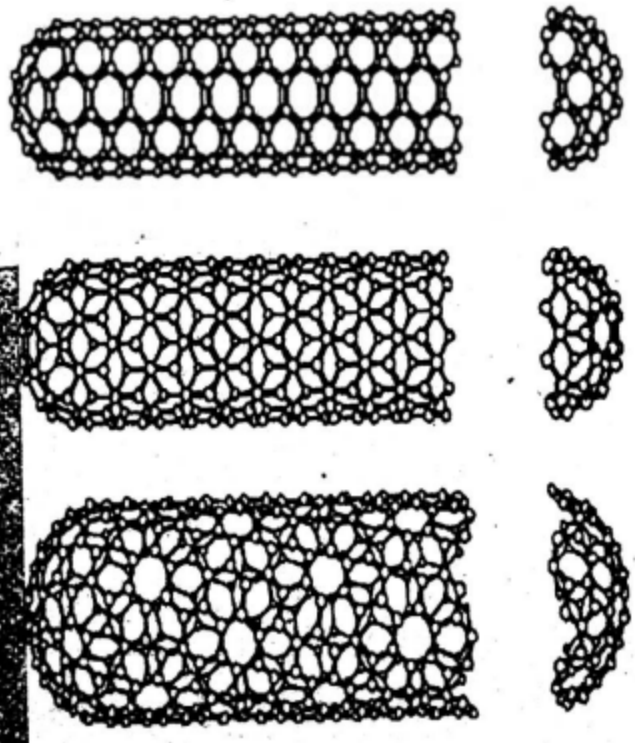


Cấu trúc phân tử fuleren C_{60}



Các dạng của cacbon : Kim cương, fuleren C_{60},
ống than nano, than chì (graphit)

Một phần của ống than nano nhiều vỏ (MWNT) chụp bằng kính hiển vi điện tử. Khoảng cách giữa hai vỏ là 0,34 nm và đường kính của vỏ ngoài cùng là 6,5 nm.



Các cấu trúc khác nhau của ống than nano cho ra các đặc tính khác nhau

4. Cacbon vô định hình (than muội)

Cacbon vô định hình như than gỗ, mồ hóng, muội,... gồm những tinh thể than chì rất nhỏ.

Tính chất đặc biệt của than vô định hình là khả năng hấp phụ lớn, nghĩa là nó có khả năng hút và giữ lại trên bề mặt của nó các khí hay các chất tan.

Người ta làm than hoạt tính bằng cách đun nóng than gỗ trong hơi nước ở khoảng 1000^oC không cho không khí lọt vào. Nhờ tác dụng của hơi nước (tác dụng hòa tan, oxi hoá,...), các chất bịt kín các mạch dẫn bên trong của than bị cuốn đi làm cho than trở nên xốp hơn và tăng thêm khả năng hấp phụ.

5. Than đá

Than đá được tạo nên do cây cối bị vùi lấp dưới đất qua các thời đại địa chất kéo dài hàng triệu năm và bị hoá thạch. Mạng tinh thể của than đá không đều đặn giống mạng than chì, trong đó một số nguyên tử cacbon liên kết với hiđro. Than đá chứa trên 90% cacbon, ngoài ra còn có các tạp chất khác như lưu huỳnh.

Khi cháy, than đá tỏa ra nhiều nhiệt nên được dùng làm nhiên liệu. Nước ta rất giàu than đá. Bể than Đông Bắc nước ta kéo dài 200 km từ Cẩm Phả, Hồng Gai (Quảng Ninh) đến tận Quán Triều, Phấn Mễ (Bắc Thái).

III– TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Các dạng thù hình của cacbon (kim cương, than chì) có tính chất vật lí rất khác nhau nhưng tính chất hoá học của chúng căn bản giống nhau : cháy trong oxi, cả kim cương và than chì đều tạo ra khí cacbonic CO_2.

Sau đây là các phản ứng quan trọng của cacbon.

1. Phản ứng với oxi

Khi cháy trong oxi phản ứng tỏa nhiều nhiệt.

$$C + O_2 \xrightarrow{350^oC} CO_2 \qquad \Delta H = -393{,}5\ kJ$$

Vì vậy cacbon được dùng chủ yếu để làm nhiên liệu trong đời sống, trong công nghiệp.

2. Phản ứng với các oxit kim loại

Cacbon khử được oxit của nhiều kim loại để tạo ra kim loại và khí cacbon oxit.

Thí dụ : $Fe_2O_3 + 3C \xrightarrow{\text{nhiệt độ}} 2Fe + 3CO$

Trong các phản ứng đó thường tạo ra các cacbua kim loại. Đó là những chất rất rắn và có nhiệt độ nóng chảy cao như berili cacbua BeC_2, nhôm cacbua Al_4C_3. Một số cacbua như natri cacbua Na_2C_2, canxi cacbua (hay còn gọi là canxi axetilenua) CaC_2,... là những tinh thể ion trong đó có ion kim loại (ví dụ Ca^{2+}, Na^+) và ion axetilenua C_2^{2-}. Ion axetilenua có cấu trúc như sau :

$$[:C\vdots\vdots C:]^{2-} \text{ hay } [:C \equiv C:]^{2-}$$

Khi tác dụng với nước, các axetilenua giải phóng axetilen.

Thí dụ : $CaC_2 + 2H_2O \rightarrow Ca(OH)_2 + C_2H_2$

canxi axetilenua axetilen

Axetilen có cấu trúc như sau : $H:C\vdots\vdots C:H$ hay $H-C \equiv C-H$

3. Phản ứng với oxit phi kim

Cacbon phản ứng với oxit của một số phi kim tạo ra các cacbua có liên kết cộng hoá trị và rất rắn. Silic cacbua (có tên là cacborandơn) là một trong những chất rắn nhất mà người ta biết được. Nó sản xuất bằng cách khử oxit silic (cát) bởi than cốc trong lò điện.

$$SiO_2 + 3C \xrightarrow{350^\circ C} SiC + 2CO$$

cát nấu chảy lỏng silic cacbua

Cấu trúc của silic cacbua tương tự cấu trúc của kim cương, có điều khác nhau là trong tinh thể cacborandơn, các nguyên tử cacbon và silic luân phiên nhau chiếm các đỉnh của mạng tinh thể kim cương.

Vừa rắn lại vừa trơ với axit và bazơ trong điều kiện thường, silic cacbua được dùng làm chất mài mòn (giấy ráp, bột mài, đá mài, bi nghiền, đá lót lò,...).

4. Phản ứng với hơi nước

Cacbon tác dụng với hơi nước ở nhiệt độ cao để tạo ra khí than, một hỗn hợp của khí cacbon oxit CO và hiđro H_2.

$$C + H_2O \xrightarrow{\text{nóng đỏ}} CO + H_2$$

Cả hai sản phẩm đều cháy trong không khí và hỗn hợp hai khí đó là một nhiên liệu quan trọng trong công nghiệp.

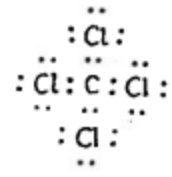
5. Hợp chất với các halogen

Cacbon tạo thành bốn tetrahalogenua : cacbon tetraflorua (CF_4 khí), cacbon tetraclorua (CCl_4 lỏng), cacbon tetrabromua (CBr_4) và cacbon tetraiođua (CI_4) là những chất rắn.

Trong bốn chất trên thì cacbon tetraclorua là quan trọng nhất về mặt thương mại.

Cacbon tetraclorua được điều chế như sau :

Cho cacbon hoá hợp với lưu huỳnh để tạo ra cacbon đisunfua, CS_2 là một chất lỏng có liên kết tương tự CO_2



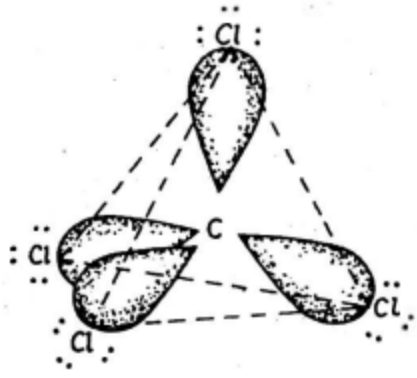
$$C + 2S \xrightarrow{800^\circ C} CS_2$$

Cacbon đisunfua là một dung môi tốt cho các phân tử không phân cực như P_4, S, I_2, nhựa.v.v...

Cho cacbon đisunfua tác dụng tiếp với clo có sắt xúc tác thì được cacbon tetraclorua.

$$CS_2 + 3Cl_2 \xrightarrow[Fe]{60^\circ} CCl_4 + S_2Cl_2$$

lỏng khí lỏng lỏng



Hình 34. Phân tử CCl_4 có cấu trúc tứ diện, nguyên tử C lai hoá sp^3,

Cacbon tetraclorua là một dung môi không cực, hòa tan dầu mỡ,... nên trước đây được dùng làm chất tẩy khô (dễ bay hơi).

Nó cũng được dùng làm chất chữa cháy gây ra bởi dòng điện vì nó không duy trì sự cháy, không dẫn điện lại khá nặng ($D = 1,58\ g/cm^3$).

Vì CCl_4 là chất độc đối với sinh vật nên ngày nay bị cấm dùng làm chất tẩy khô và chất chữa cháy. Dưới tác dụng của ngọn lửa, nó tạo ra photgen $COCl_2$ là chất có thể gây tổn thương nghiêm trọng cho phổi.

Ngày nay nó được sử dụng làm dung môi công nghiệp.

IV – ĐIỀU CHẾ CÁC DẠNG THÙ HÌNH CỦA CACBON VÀ ỨNG DỤNG

1. Kim cương

Kim cương có khả năng khúc xạ ánh sáng rất đẹp, nên đã làm say mê con người từ bao thế kỉ. Trước đây kim cương chủ yếu được dùng làm đồ trang sức.

Nhưng tính chất quý báu nhất của kim cương đối với kĩ thuật là tính cứng kì lạ, do đó ngày nay hơn 80% kim cương sản xuất ra được dùng trong kĩ thuật khoan, cắt, gọt, mài. Những mũi khoan bằng kim cương đã khoan sâu tới 10 000 mét vào lòng đất, khoan các đường hầm qua eo biển, cắt thủy tinh, bào các hợp kim siêu cứng.

Kim cương có rải rác trên khắp thế giới nhưng tập trung nhiều nhất ở Côngô, Nam Phi.

Hằng năm, thế giới cần tới 6 tấn kim cương nhưng kim cương thiên nhiên không thỏa mãn được nhu cầu đó nên từ năm 1955 người ta đã sản xuất kim cương nhân tạo bằng cách đưa than chì lên nhiệt độ cao (khoảng 1800°C) và nén ở áp suất cao (khoảng 70 000 at). Kim cương nhân tạo cứng không kém kim cương thiên nhiên nhưng giá rẻ hơn nhiều. Tuy nhiên vì tinh thể kim cương nhân tạo nhỏ và mầu không đẹp nên không thể dùng làm đồ trang sức.

Đặc biệt mới đây người ta đã điều chế được kim cương từ fuleren.

2. Than chì

Than chì tạo nên những mỏ lớn hàng triệu tấn. Nhiều nước có mỏ than chì lớn như Liên Xô (cũ), Mỹ, Triều Tiên, Mađagasca.

Nước ta có một số mỏ than chì mà lớn nhất là mỏ Nậm Ti (Lào Cai).

Người ta điều chế than chì nhân tạo bằng cách nung than cốc ở nhiệt độ 2500° – 3000°C trong lò điện.

Than chì được dùng làm bút chì, chế dầu bôi trơn chịu nhiệt độ thấp và cao, làm điện cực, làm nồi nấu chảy các hợp kim chịu nhiệt.

3. Than cốc

Người ta điều chế than cốc bằng cách nung than đá ở 1000 – 1200°C trong môi trường thiếu không khí. Trong quá trình nung các hợp chất dễ bay hơi tách ra khỏi than đá và để lại những khối rắn kết dính với nhau gọi là than cốc.

Than cốc chủ yếu dùng để luyện gang trong lò cao.

Sợi Compozit (Composit)

Gần đây người ta đã chế tạo ra được một loại vật liệu mới có độ bền rất lớn bằng hỗn hợp sợi graphit (than chì) tinh khiết với các loại nhựa khác nhau.

Vật liệu này được dùng để chế tạo từ chiếc vợt tenit cho đến cánh cửa tàu con thoi trong các chuyến bay vào vũ trụ.

§3. CACBON MONOXIT

Cacbon monoxit còn được gọi là cacbon monooxit hay oxit cacbon.

I - CẤU TẠO PHÂN TỬ, TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Cacbon oxit là một khí không màu, không mùi, không vị, rất độc, được tạo ra khi đốt cháy cacbon hay hiđrocacbon trong môi trường thiếu oxi.

$$2C + O_2 \rightarrow 2CO \qquad \Delta H = -221 \text{ kJ}$$

Cấu tạo phân tử : $:C\vdots\vdots O:$ hay $:C \overleftarrow{\equiv} O:$

Nguyên tử cacbon liên kết với nguyên tử oxi bằng liên kết ba, trong đó có một liên kết cho nhận (oxi cho, cacbon nhận).

Phân tử CO có 14 electron hoá trị tương tự phân tử N_2 khối lượng phân tử CO và N_2 đều bằng 28 đv. C. Vì cấu tạo phân tử của CO tương tự cấu tạo phân tử của N_2 cho nên tính chất lí học của CO rất gần với tính chất lí học của N_2.

	CO	N_2
Tỉ khối :	$\frac{28}{29} \approx 1$	$\frac{28}{29} \approx 1$
Nhiệt độ nóng chảy :	-207^oC	-210^oC
Nhiệt độ sôi :	-190^oC	-196^oC

II – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Trong phân tử CO, cacbon ở trạng thái oxi hoá +2, nó có khuynh hướng chuyển lên trạng thái oxi hoá +4 bền hơn nên CO *có tính khử mạnh*.

Trong phân tử lại có hai cặp electron chưa liên kết nên có khả năng tạo thành liên kết cho nhận với nhiều chất, đặc biệt là với các nguyên tố chuyển tiếp (các nguyên tố khối d), vì vậy nó cho nhiều phản ứng cộng quan trọng trong hoá vô cơ cũng như trong hoá hữu cơ.

1. Phản ứng với oxi

Cacbon oxit cháy với một ngọn lửa xanh, biến thành khí cacbon đioxit và tỏa ra nhiều nhiệt.

$$2CO + O_2 \rightarrow 2CO_2 \qquad \Delta H = -566 \text{ kJ}$$

Do phát nhiệt mạnh nên CO được dùng làm nhiên liệu rất quan trọng trong công nghiệp để đốt lò (luyện kim, luyện cốc, lò thủy tinh, lò sứ,...), được dùng để chạy các động cơ.

2. Phản ứng với các oxit kim loại

Cacbon oxit là một chất khử rất quan trọng trong luyện kim.

Thí dụ : $Fe_2O_3 + 3CO \rightarrow 2Fe + 3CO_2$

Phản ứng trên xảy ra trong lò cao luyện gang.

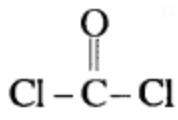
3. Phản ứng cộng

a) CO cho phản ứng cộng dễ dàng với clo, brom

Cacbon(II) oxit tác dụng với clo có ánh sáng xúc tác tạo ra cacbonyl clorua.

$$CO + Cl_2 \xrightarrow{a's'} \underset{\text{cacbonyl clorua}}{COCl_2}$$

Do có ánh sáng xúc tác nên chất tạo ra còn có tên là photgen (phot là ánh sáng, gen sinh ra). Công thức cấu tạo của nó là :



Photgen là một khí không màu, có vị ngọt, rất độc nên trong thế chiến I đã được dùng làm chất độc hoá học.

Trong công nghiệp, photgen được dùng làm chất clo hoá rất tốt trong tổng hợp hữu cơ, điều chế dược phẩm, chế thuốc nhuộm,...

b) CO còn cho phản ứng cộng với H_2 tạo thành ancol metylic... nên nó là một nguồn tổng hợp hữu cơ quan trọng.

$$CO + 2H_2 \xrightarrow[t^o,\ p]{xt} H-\underset{\displaystyle H}{\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{\underset{|}{C}}}}-O-H$$

c) CO cho phản ứng cộng với một số kim loại

CO tác dụng với một số kim loại đặc biệt là kim loại họ sắt, coban, niken, crom,... tạo thành những cacbonyl kim loại.

Ví dụ : $Ni + 4CO \underset{}{\overset{50^oC}{\rightleftharpoons}} Ni(CO)_4 \qquad \Delta H < 0$

niken cacbonyl (lỏng)

Phản ứng trên là phản ứng thuận nghịch. Khi đun nóng trên 200°C, cân bằng chuyển dịch về phía trái, $Ni(CO)_4$ bị phân hủy giải phóng kim loại.

Phản ứng trên là cơ sở của phương pháp tinh luyện Ni trong công nghiệp.

Quặng chứa Ni không tinh khiết $\xrightarrow{+CO} Ni(CO)_4$

$$Ni(CO)_4 \xrightarrow[t^o = 230^oC]{} Ni \text{ rắn tinh khiết} + 4CO\uparrow$$

Cacbon oxit là một khí độc. Giống như khi tác dụng với niken, nó cũng tác dụng với sắt trong hemoglobin của máu tạo thành cacboxihemoglobin là một hợp chất bền, làm cho hemoglobin mất khả năng vận chuyển oxi đến các mô, do đó người thở phải nhiều CO bị ngạt mà chết.

Trong không khí, nếu nồng độ CO là 0,012% thì đã làm suy giảm trí nhớ. Trong các hầm lò, các gara ôtô, trên đường phố các thành phố công nghiệp,... nồng độ CO cao hơn 0,01% đã là điều bất thường.

Số trường hợp tử vong vì ngộ độc CO lớn hơn nhiều so với trường hợp chết vì các chất độc khác mặc dù nó ít độc hơn nhiều khí khác. Cái tai hại là ở chỗ không nhận ra được triệu chứng bị ngộ độc.

Nếu mới bắt đầu bị ngộ độc khí CO thì cần cho bệnh nhân thở không khí trong lành và tốt nhất là cho thở khí oxi.

4. Cacbon monooxit là anhiđrit của axit fomic HCOOH

Khi hòa tan CO trong dung dịch bazơ thì tạo thành muối của axit fomic gọi là fomat.

$$CO + NaOH \xrightarrow[6\ atm]{200^\circ C} HCOONa$$

muối natri fomat

dưới dạng ion : $[H-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-O]^- + Na^+$

ion fomat

Phản ứng trên dùng để phân biệt khí cacbon oxit và khí cacbon đioxit : khí CO_2 bị kiềm hấp thụ ngay ở điều kiện thường.

Phản ứng trên cũng được dùng để điều chế các fomat trong công nghiệp.

III – ĐIỀU CHẾ CACBON MONOOXIT

1. Trong phòng thí nghiệm

Vì CO là anhiđrit của axit fomic nên người ta điều chế CO bằng cách dùng axit sunfuric, H_2SO_4 đặc và nóng để khử nước của axit fomic.

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4\ đặc} H_2O + CO$$

2. Trong công nghiệp

Người ta không điều chế CO nguyên chất vì phức tạp, tốn kém mà không cần thiết. Người ta chỉ điều chế một hỗn hợp khí chứa một tỉ lệ cao CO dùng để đốt lò hay chạy động cơ.

Có hai phương pháp chủ yếu :

a) Điều chế khí than

Cho không khí đi qua một lớp than dày nóng đỏ.

$$C + O_2 \rightarrow CO_2 \qquad \Delta H = -395,5\ kJ$$

Khí CO_2 tạo ra lại tác dụng với than nóng đỏ.

$$CO_2 + C \rightarrow 2CO \qquad \Delta H = +172,4\ kJ$$

Phản ứng trên thu nhiệt, khi tăng nhiệt độ cân bằng của phản ứng chuyển dịch theo chiều thuận cho nên ở nhiệt độ càng cao, tỉ lệ khí CO trong hỗn hợp sản phẩm càng cao. Trên thực tế ở nhiệt độ $900^{b}C$ sản phẩm của phản ứng đốt cháy cacbon hầu như chỉ là CO còn ở dưới $500^{o}C$ thì sản phẩm của phản ứng hầu như chỉ có CO_2.

b) Điều chế khí than ướt

Cho hơi nước đi qua than nóng đỏ, phản ứng xảy ra như sau :

$$C + H_2O \xrightarrow{t^\circ = 1050^\circ C} CO + H_2$$

Phản ứng trên thu nhiệt nên quá trình chỉ diễn ra liên tục khi có sự cung cấp năng lượng liên tục.

Hỗn hợp thu được trong phản ứng trên được gọi là khí than ướt, có thành phần khoảng 44% CO, 45% H_2, 6% N_2, CO_2,...

Khí than ướt có chất lượng cao hơn khí than nhiều. Khi đốt khí than ướt, nhiệt lượng tỏa ra gần bằng ba lần khí than.

Một vấn đề rất lớn đối với công nghiệp khai thác và sử dụng than là *khí hoá than ngay tại mỏ* bằng cách bơm không khí, hơi nước vào lòng mỏ than đang được đốt cháy. Một hỗn hợp khí than được tạo thành và được dẫn đến những kho chứa khí rồi từ đó phân phối theo đường ống đến những nơi tiêu thụ.

Nhờ phương pháp này, giá nhiên liệu giảm khoảng hơn hai lần.

§4. CACBON ĐIOXIT CO_2

Còn gọi là cacbon(IV) oxit hay thường gọi là khí cacbonic.

I – CẤU TẠO PHÂN TỬ

Cacbon đioxit là một phân tử thẳng, có lai hoá sp ở nguyên tử cacbon và hai liên kết đôi C = O

$$:\ddot{O}::C::\ddot{O}: \text{ hay } \ddot{O}=C=\ddot{O}$$

Độ dài liên kết C = O là 1,16 $\mathring{A}$ và năng lượng liên kết C = O là 803 kJ/mol.

Cả bốn liên kết đều đã bão hòa nên khí CO_2 là một khí rất bền.

II – TÍNH CHẤT VẬT LÍ, TÍNH CHẤT SINH LÍ

1. Tính chất vật lí

Cacbon đioxit là một khí không màu, không mùi, có vị chua dễ chịu nên dùng để chế nước giải khát có bọt (các loại nước hoa quả, nước khoáng, bia hơi,...).

Khí cacbon đioxit nặng hơn không khí (d ~ 1,5) nên có thể rót từ bình này qua bình khác. Nó ít tan trong nước, dễ hoá lỏng.

Ở 20°C và dưới áp suất 58,5 atm khí CO_2 bị hoá lỏng. Đó là một chất lỏng không màu, linh động và nhẹ (d = 0,774) được đựng và chuyên chở trong những bình bằng thép. Khi mở khoá bình cho bay hơi nhanh, khoảng 1/3 cacbon đioxit hoá rắn tạo thành tuyết cacbonic. Tuyết cacbonic được nén thành khối bán trên thị trường với tên gọi là "nước đá khô". Nước đá khô thăng hoa ở – 79°C, dùng làm lạnh tốt hơn nước đá thường vì hai lẽ :

– Một kilôgam nước đá khô khi bay hơi hấp thụ nhiệt lượng gần gấp đôi khi làm tan một kilôgam nước đá thường.

– Dùng nước đá khô để giữ nhiệt độ thấp trong các toa lạnh chuyên chở thực phẩm dễ ôi thiu thì sạch hơn dùng nước đá thường vì khi bay hơi nó vẫn khô, không để lại nước làm ướt thực phẩm,...

Nước đá khô dùng để tạo nhiệt độ thấp trong phòng thí nghiệm.

Hằng năm, trên thế giới người ta sản xuất hàng trăm triệu tấn cacbon đioxit (riêng Mỹ, khoảng 30 triệu tấn), gần một nửa lượng cacbon đioxit sản xuất ra được dùng trong công nghệ lạnh, khoảng 25% được dùng trong công nghệ đồ uống.

2. Tính chất sinh lí

Khí cacbonic có *tác dụng sinh lí* rất quan trọng đối với sinh vật.

a) Khí cacbonic không duy trì sự cháy, sự hô hấp nhưng nó không độc. Tuy nhiên khí cacbonic có tác dụng gây ngạt, tỉ lệ khí CO_2 trong không khí vượt quá giới hạn nào đó thì sẽ ảnh hưởng đến sức khỏe. Nếu tỉ lệ khí CO_2 là 4% thì làm cho người ta mệt nhanh, đến 10% thì cảm thấy đau đầu, tụ máu ở mặt, bắt đầu mê mệt, đến 12 – 15% thì bất tỉnh và sau một thời gian thì tử vong.

b) Đối với thực vật thì khí CO_2 là một chất cần thiết cho sự dinh dưỡng : nó là nguồn chủ yếu để tạo ra các chất hữu cơ cho thực vật.

$$6CO_2 + 6H_2O \xrightarrow[\text{ánh sáng}]{\text{chất diệp lục}} C_6H_{12}O_6 + 6O_2$$

Quá trình trên còn là quá trình tích lũy năng lượng Mặt Trời dưới dạng năng lượng hoá học.

3. Ảnh hưởng của khí cacbonic đối với môi trường : hiệu ứng nhà kính

Mặc dù khí cacbonic không phải là chất gây ô nhiễm môi trường nhưng nó có liên quan mật thiết đến môi trường.

Tia Mặt Trời xuyên qua lớp CO_2 trong khí quyển đi đến Mặt Đất gần như nguyên vẹn và sưởi nóng Mặt Đất (khí CO_2 chỉ hấp thụ một phần những tia hồng ngoại). Mặt đất hấp thụ một phần năng lượng Mặt Trời và tỏa nhiệt vào vũ trụ. Những bức xạ nhiệt phát ra từ Mặt Đất có bước sóng lớn hơn những bước sóng của tia sáng Mặt Trời, bị khí CO_2 hấp thụ và phát trở lại Mặt Đất làm cho Mặt Đất ấm lên.

CO_2 trong khí quyển + $h\nu \rightarrow CO_2^*$

bức xạ nhiệt phát ra từ Mặt Đất — CO_2 ở trạng thái năng lượng cao.

$CO_2^* \rightarrow CO_2$ + nhiệt

CO_2 ở trạng thái bình thường

Các nhà khoa học tính rằng nếu trong khí quyển của Quả Đất không có khí CO_2 thì nhiệt độ ở Mặt Đất thấp hơn nhiệt độ hiện nay là 21^oC. Ngược lại, nếu hàm lượng CO_2 của khí quyển tăng lên gấp đôi so với hiện tại thì nhiệt độ ở Mặt Đất sẽ tăng thêm 4^oC.

Như vậy về mặt hấp thụ bức xạ, lớp CO_2 trong khí quyển có vai trò như lớp thủy tinh của các nhà kính dùng để trồng rau và trồng hoa ở xứ lạnh.

Do đó hiện tượng làm cho Mặt Đất ấm lên bởi khí CO_2 được gọi là hiệu ứng nhà kính.

III – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Trong phân tử CO_2, các liên kết của nguyên tử cacbon đã bão hòa cho nên khí CO_2 là một chất rất bền.

1. Khí CO_2 trơ với nhiều chất

Chỉ các chất khử mạnh như Al, Mg, ... mới khử được

$$2Mg + CO_2 \rightarrow 2MgO + C$$

Vì có tính trơ nên dùng khí CO_2 để chữa cháy rất thuận lợi, trừ một số trường hợp như các đám cháy nhôm, magie,...

Có nhiều phương pháp chữa cháy nhưng thường dùng nhất là các bình chữa cháy có bọt : trong những bình này, khí CO_2 được tạo ra do phản ứng axit sunfuric H_2SO_4 và một dung dịch natri hiđrocacbonat $NaHCO_3$

$$NaHCO_3 + H_2SO_4 \rightarrow NaHSO_4 + H_2O + CO_2$$

Người ta cho chất tạo bọt vào dung dịch $NaHCO_3$. Bọt tạo ra sẽ cách li chất bị cháy với lửa, làm dập tắt các đám cháy.

Người ta cũng dùng bình chữa cháy nạp CO_2 lỏng.

Khí CO_2 còn được dùng để tạo môi trường trơ cho một số quá trình hoá học.

2. Khí CO_2 là anhiđrit của axit cacbonic

a) Khác với khí CO, khi hòa tan trong nước, khí CO_2 hoá hợp một phần với nước để tạo thành axit cacbonic H_2CO_3

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3$$

b) Khí CO_2 bị dung dịch kiềm hấp thụ dễ dàng tạo thành muối cacbonat

$$CO_2 + 2KOH \rightarrow K_2CO_3 + H_2O$$

Phản ứng trên dùng để hấp thụ hoặc để định lượng khí CO_2.

Tuỳ tỷ lệ số mol CO_2 và NaOH (hoặc KOH) ta sẽ thu được muối axit, muối trung hoà hoặc hỗn hợp của chúng. Có thể tổng kết như sau :

$n_{CO_2} : n_{NaOH}$	Sản phẩm phản ứng
< 1	$NaHCO_3 + CO_2$ dư
1	$NaHCO_3$
1 < 2	$NaHCO_3 + Na_2CO_3$
2	Na_2CO_3
> 2	Na_2CO_3 + NaOH dư

c) Cách nhận ra khí CO_2

Khí cacbonic làm đục nước vôi do tạo ra kết tủa canxi cacbonat.

$$CO_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCO_3\downarrow + H_2O$$

Chú ý : Khi có dư khí CO_2, dung dịch đục trở thành trong do tạo ra canxi hiđrocacbonat dễ tan trong nước.

IV – TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN – ĐIỀU CHẾ – ỨNG DỤNG

Khí CO_2 tồn tại rất ít trong không khí, chỉ vào khoảng ba phần vạn theo thể tích nhưng lại là một thành phần rất quan trọng, đặc biệt đối với sự sống trên Quả Đất.

Tỉ lệ khí CO_2 trong khí quyển hầu như không đổi.

Khi nồng độ CO_2 trong không khí tăng lên do sự đốt cháy các nhiên liệu (chủ yếu là than đá và dầu mỏ), sự hô hấp của các sinh vật, sự phân hủy các chất hữu cơ,... thì nó lại bị hòa tan vào nước các đại dương (chiếm 3/4 bề mặt Quả Đất), các sông hồ, một phần tham gia vào các quá trình quang tổng hợp, v.v...

– Điều chế

+ Trong công nghiệp

Người ta thường điều chế khí CO_2 bằng cách nung đá vôi lên nhiệt độ khoảng 900^oC.

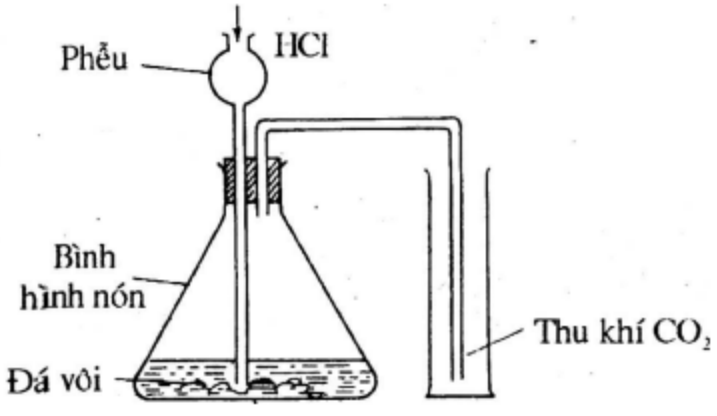
$$CaCO_3 \overset{900^oC}{\rightleftharpoons} CaO + CO_2\uparrow$$

Nó là sản phẩm phụ của các lò vôi. Hỗn hợp khí ở các lò vôi bay ra chỉ chiếm khoảng 30% CO_2. Có thể dùng ngay trong các nhà máy sản xuất sôđa (theo phương pháp Sonvay), các nhà máy đường,...

– Trong phòng thí nghiệm

Người ta cho tác dụng canxi cacbonat với dung dịch axit clohidric (HCl) loãng.

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2\uparrow$$



Hình 35. Dụng cụ điều chế CO_2

Có thể thu CO_2 bằng ống thủy tinh vì CO_2 nặng hơn không khí. Cũng có thể thu CO_2 qua nước (mặc dù CO_2 tan khá trong nước) trong bình nón còn lại dung dịch canxi clorua.

Muốn có CO_2 tinh khiết và khô cần cho qua một dung dịch kali hiđrocacbonat $KHCO_3$ (để loại khí HCl còn lẫn trong CO_2) và qua axit sunfuric H_2SO_4 đặc (để giữ lại nước).

Phản ứng giữa $CaCO_3$ và H_2SO_4 loãng chậm hơn nhiều so với HCl vì tạo ra $CaSO_4$ là một chất ít tan, vì vậy người ta không dùng H_2SO_4.

– Ứng dụng

+ Trong công nghiệp hoá học, người ta dùng một lượng lớn CO_2 để sản xuất sođa.

+ Trong công nghiệp thực phẩm, người ta nén CO_2 vào nước hoa quả, nước khoáng, bia,... để tạo ra nước giải khát có bọt.

+ Trong công nghệ lạnh, người ta dùng CO_2 lỏng và dưới dạng nước đá khô để giữ nhiệt độ thấp,...

§5. AXIT CACBONIC H_2CO_3 VÀ CÁC MUỐI CACBONAT

I – AXIT CACBONIC

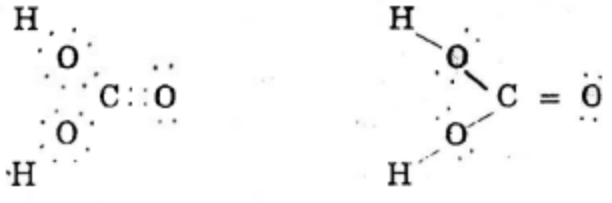
1. Cấu trúc phân tử. Tính chất vật lí

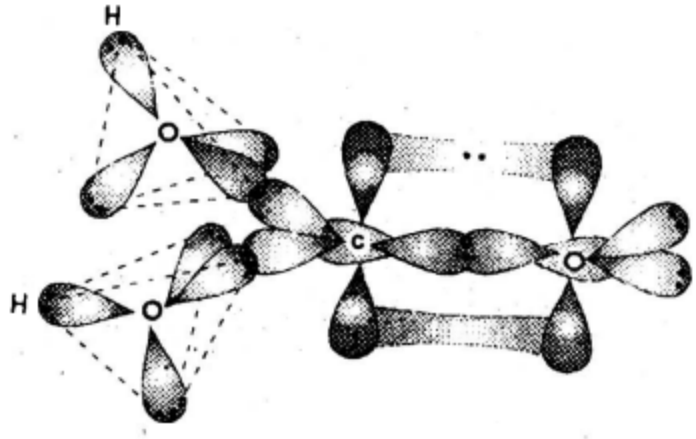
Khí CO_2 tan vừa phải trong nước và dung dịch bão hòa có nồng độ khoảng 0,033M. Theo nguyên lí Lơ Satơliê thì tính tan của khí CO_2 tăng lên khi tăng áp suất riêng của phần khí đó. Các loại nước giải khát có bọt chứa CO_2 được bão hòa tan dưới áp suất lớn. Khoảng 4% lượng CO_2 hòa tan tác dụng với nước tạo thành axit cacbonic H_2CO_3.

$$CO_2 + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 \text{ (trong dung dịch)}$$

Khi đun nóng thì cân bằng chuyển dịch về phía trái.

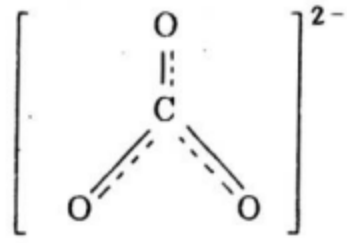
Phân tử H_2CO_3 *có cấu trúc như sau* :





Hình 36. Cấu trúc phân tử H_2CO_3

Ion cacbonat CO_3^{2-} có cấu trúc tam giác phẳng, nguyên tử cacbon lai hoá sp^2, tất cả các góc liên kết đều bằng 120^o. Không thể tách được axit cacbonic dưới dạng nguyên chất vì khi muốn tách ra khỏi dung dịch bằng cách đun nóng chẳng hạn thì nó bị phân hủy ngay thành nước và khí cacbonic.



Hình 37. Ngoài ba liên kết δ, cacbon còn tạo ra một kiên kết π với ba nguyên tử O tượng trưng bằng các nét...

2. Tính chất hoá học

a) Trong phân tử H_2CO_3 nguyên tử cacbon có cộng hoá trị bốn rất bền nên *không có tính oxi hoá.*

b) H_2CO_3 *là một điaxit*, trong nước bị phân li thành hai nấc :

$$H_2CO_3 \rightleftarrows H^+ + HCO_3^- \qquad K_1 = 4{,}5.10^{-7}$$

ion hiđrocacbonat

$$HCO_3^- \rightleftarrows H^+ + CO_3^{2-} \qquad K_2 = 5{,}6.10^{-11}$$

ion cacbonat

Cả hai nấc phân li đều rất yếu.

Khi cho axit cacbonic tác dụng với một bazơ kiềm thì tạo ra hai loại muối : muối axit và muối trung hoà.

$$H_2CO_3 + NaOH \rightarrow NaHCO_3 + H_2O$$

muối natri hiđrocacbonat

$$H_2CO_3 + 2NaOH \rightarrow Na_2CO_3 + 2H_2O$$

muối natri cacbonat

II – CÁC MUỐI CACBONAT

1. Tính chất

a) *Tính tan*. Các muối cacbonat kim loại kiềm và các muối hiđrocacbonat của kim loại kiềm và kiềm thổ đều tan trong nước, trừ $NaHCO_3$ (người ta lợi dụng tính không tan của $NaHCO_3$ để điều chế xôđa theo phương pháp Sonvay).

Hầu hết các muối cacbonat khác đều không tan trong nước. Các muối $CaCO_3$, $MgCO_3$ tuy không tan trong nước nhưng có thể tan trong nước có chứa khí CO_2 do tạo ra các muối hiđrocacbonat tan làm cho nước có tính cứng (chứa các ion Ca^{2+} và Mg^{2+}).

Sự tạo thành thạch nhũ trong các hang động được giải thích như sau : Nước mưa (hòa tan khí cacbonic) hòa tan đá vôi trong núi tạo thành canxi hiđrocacbonat :

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightleftarrows Ca(HCO_3)_2$$

canxi hiđrocacbonat

Phản ứng trên là phản ứng thuận nghịch, khi nước bay hơi, phản ứng xảy ra theo chiều ngược lại. Qua bao năm tháng, những cặn đá vôi tích tụ lại chồng chất lên nhau tạo thành thạch nhũ với những hình thù kì dị. Hang Bồ Nông (vịnh Hạ Long), hang Từ Thức (Thanh Hoá), Bích động (Ninh Bình), động Phong Nha (Quảng Bình),... là những kì quan nổi tiếng ở nước ta.

b) *Nhiệt phân*

Các muối cacbonat đều bị nhiệt phân cho oxit kim loại và khí cacbonic (trừ cacbonat của kim loại kiềm không bị phân hủy*).

Thí dụ : $MgCO_3 \xrightarrow{t^o} MgO + CO_2$

$PbCO_3 \xrightarrow{t^o} PbO + CO_2$

Các muối hiđrocacbonat còn dễ nhiệt phân hơn nhiều, tạo ra các muối cacbonat trung hòa

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{100^oC} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Phản ứng trên dùng để điều chế muối cacbonat bằng phương pháp Sonvay hoặc điều chế khí CO_2 tinh khiết.

c) *Tác dụng với axit*

Tất cả các muối cacbonat đều tác dụng với axit, giải phóng khí CO_2

---

* Li_2CO_3 bị nhiệt phân : $Li_2CO_3 \xrightarrow{t^o} Li_2O + CO_2$

$$CaCO_3 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

d) *Tính bazơ của các ion cacbonat và hiđrocacbonat.*

Dung dịch các muối cacbonat có tính bazơ vì ion cacbonat CO_3^{2-} là một bazơ Bron – stêt, nó có khả năng nhận proton của nước H_2O.

$$CO_3^{2-} + H_2O \rightleftarrows HCO_3^- + OH^- \qquad K = 2{,}1.10^{-4}$$

Dung dịch muối hiđrocacbonat có tính bazơ yếu hơn vì ion hiđrocacbonat HCO_3^- là một bazơ yếu hơn ion cacbonat CO_3^{2-}

$$HCO_3^- + H_2O \rightleftarrows H_2CO_3 + OH^- \qquad K = 2{,}4.10^{-8}$$

2. Trạng thái thiên nhiên của cacbonat, điều chế và ứng dụng

Trong thiên nhiên, các cacbonat canxi tồn tại dưới dạng đá phấn, đá hoa và đá vôi. Trữ lượng khoảng 60 000 000 000 000 000 tấn (6.10^{16}) trong vỏ Quả Đất. Một lượng rất lớn các đá này được dùng làm nguyên liệu cho công nghiệp hoá học.

Các loại đá trên được hình thành như thế nào ?

Hàng triệu năm về trước, biển chứa đầy các sinh vật có vỏ cứng (ví dụ sò, ốc,...). Khi các sinh vật đó chết đi, vỏ của chúng lắng xuống đáy biển và tạo thành một lớp "cặn" dày tới 600 mét ! Lớp cặn này bị nén thành đá phấn hoặc đá vôi. Trải qua những chấn động địa chất, các khoáng sàng này bị đẩy lên thành đồi núi. Ở nước ta, không mấy vùng là không có núi đá vôi. Thỉnh thoảng, người ta vẫn thấy xác các loài sò, ốc đã hoá thạch trong đá phấn và đá vôi.

Khi đá vôi bị nung nóng ở nhiệt độ cao và bị nén ở áp suất lớn, nó kết tinh lại và trở thành đá hoa. Đá hoa cứng hơn đá phấn và đá vôi. Ở núi Non Nước (Quảng Nam – Đà Nẵng) có mỏ đá hoa nổi tiếng.

Đá hoa được dùng để tạc tượng. Nó rất rắn, khó tạo hình nhưng vì rất rắn nên các công trình giữ được lâu bền.

Đá vôi dùng làm vật liệu xây dựng. Đá vôi tảng được dùng để xây nhà nhưng cần nhớ rằng khả năng chống ô nhiễm môi trường của đá vôi không bằng gạch.

Natri cacbonat Na_2CO_3 và natri hiđrocacbonat $NaHCO_3$ được dùng trong công nghiệp chế tạo thủy tinh, làm mềm nước,...

Điều chế natricacbonat Na_2CO_3 *bằng phương pháp Sơnvay (Solvay).*

Người ta hòa tan amoniac NH_3 trong dung dịch bão hòa muối ăn NaCl và bơm vào một tháp lớn. Dung dịch từ trên chảy xuống và một luồng khí nén CO_2 từ dưới đi lên.

Natri hiđrocacbonat được tạo thành và ít tan trong nước nên kết tủa dưới đáy tháp. Các phản ứng xảy ra như sau :

$$NH_3 \text{ (khí)} + CO_2 \text{ (khí)} + H_2O \text{ (lỏng)} \rightarrow NH_4HCO_3 \text{ (dung dịch)}$$

$$NH_4HCO_3 + NaCl \text{ (dung dịch)} \rightarrow NaHCO_3 + NH_4Cl \text{ (dung dịch)}$$

Sau khi lọc và rửa để loại hợp chất amoni, người ta đun nóng natri hiđrocacbonat để chuyển thành cacbonat.

$$2NaHCO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2CO_3 + H_2O + CO_2 \uparrow$$

Phương pháp trên có hiệu quả kinh tế rất lớn vì nguyên liệu là muối ăn và đá vôi thì rẻ tiền mà các sản phẩm phụ (NH_4Cl và CO_2) được thu hồi, tái chế dùng lại.

§6. SILIC

I – TRẠNG THÁI TỰ NHIÊN – TÍNH CHẤT VẬT LÍ

Silic là nguyên tố cơ sở của giới khoáng vật.

Trong vỏ Quả Đất, nếu oxi chiếm 49,5% thì silic chiếm 26% : nó là nguyên tố phong phú thứ hai, sau oxi.

Vì có ái lực mạnh với oxi nên silic không tồn tại ở trạng thái tự do mà ở dạng hợp chất : trong cát (silic đioxit), trong đá sa thạch, dưới các dạng silicat có trong các quặng và đất sét.

Trong giới sinh vật, silic có trong thành phần của thân cây, lá cây làm cho chúng trở nên cứng cáp.

Silic là một chất rắn màu xám, có ánh kim trông giống kim loại nhưng lại là một phi kim.

Mạng tinh thể silic giống mạng tinh thể kim cương nên rất cứng (cứng bằng 7/10 kim cương) ; silic có nhiệt độ nóng chảy cao : 1415°C, nhiệt độ sôi cao : 2360°C.

Tuy nhiên trong tinh thể, các nguyên tử silic sắp xếp kém đặc khít hơn kim cương nên có khối lượng riêng (D = 2,4 g/cm^3) nhỏ hơn kim cương (D_{KC} = 3,5 g/cm^3).

Silic là chất bán dẫn điện : Ở nhiệt độ thường, độ dẫn điện thấp, nhưng khi tăng nhiệt độ thì độ dẫn điện tăng.

II – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Vì có cùng cấu hình electron là $ns^2 np^2$ lại ở chu kì kế tiếp cacbon nên silic có tính chất hoá học giống cacbon : Chúng đều là những phi kim. Tuy nhiên, trong bảng tuần hoàn, silic nằm dưới cacbon và nằm ở bên trái tất cả các phi kim khác nên silic có tính phi kim yếu hơn cacbon và là phi kim yếu nhất, nó có độ âm điện là 1,8.

Phản ứng với các phi kim khác tạo ra các hợp chất cộng hoá trị trong đó silic có số oxi hoá +4 là số oxi hoá đặc trưng nhất đối với silic.

1. Phản ứng với oxi

Khi đun nóng, silic cháy trong oxi, phát ra ánh sáng chói và tỏa ra một nhiệt lượng lớn.

$$Si + O_2 \xrightarrow{t^\circ} SiO_2 \qquad \Delta H^\circ = -910{,}86 kJ$$

Liên kết Si – O là liên kết bền nhất trong tất cả các hợp chất của silic cho nên khuynh hướng nổi bật của silic là tạo thành SiO_2 và các silicat.

2. Phản ứng với halogen

Silic hoá hợp trực tiếp với các halogen cho các tetrahalogenua : silic tetraflorua, là một chất khí ; silic tetraclorua $SiCl_4$ và silic tetrabromua $SiBr_4$ là những chất lỏng và silictetraiotua SiI_4 là một chất rắn.

$$Si + 2X_2 \rightarrow SiX_4 ; \qquad X = F (nổ), Cl, Br, I.$$

Hầu hết các silic halogenua đều tác dụng với nước tạo thành axit silixic và đây là điều khác biệt lớn với cacbon

Ví dụ : $SiCl_4 + 4H_2O \rightarrow H_4SiO_4 + 4HCl$

(lỏng) (lỏng) (rắn) (trong dung dịch)

3. Phản ứng với các kim loại

Phản ứng của silic với các kim loại là không đặc trưng. Phản ứng với các kim loại, silic tạo ra những hợp chất trong đó nó thể hiện số oxi hoá –2 và –4.

Ví dụ : magie silicua : Mg_2Si (silic có số oxi hoá –4)

sắt silicua FeSi (silic có số oxi hoá –2)

4. Tính khử của silic

Silic khử được nhiều hợp chất chứa oxi nhưng không có ứng dụng rộng rãi vì việc điều chế ra silic khó khăn, tốn kém.

Ví dụ : $2Fe_2O_3 + 3Si \rightarrow 4Fe + 3SiO_2$

5. Tác dụng với axit

Trong các axit thì axit flohiđric ăn mòn silic dễ nhất :

$$Si + 4HF \xrightarrow{\text{nhiệt độ thường}} SiF_4 + 2H_2$$

Ngoài axit flohiđric ra, chỉ có những axit oxi hoá mạnh như axit nitric đặc HNO_3 mới ăn mòn được nó.

6. Tác dụng với kiềm

Các bazơ kiềm đặc cũng như loãng đều ăn mòn silic dễ dàng :

Ví dụ : $Si + 2KOH + H_2O \rightarrow K_2SiO_3 + 2H_2$

Hỗn hợp silic và kali hiđroxit rắn dùng để điều chế hiđro một cách thuận lợi ngoài mặt trận.

III – ĐIỀU CHẾ – ỨNG DỤNG

Nguyên tắc điều chế silic là dùng một chất khử mạnh (Mg, Al, than cốc,...) khử SiO_2.

1. Trong phòng thí nghiệm

Người ta dùng bột magie và cát mịn cho phản ứng với nhau ở 900°C.

$$SiO_2 + 2Mg \xrightarrow{900^\circ C} 2MgO + Si$$

Silic điều chế được còn lẫn magie oxit MgO, muốn tách chúng ta cần xử lí bằng axit clohiđric HCl loãng.

2. Trong công nghiệp

Người ta dùng than cốc khử SiO_2 (cát) ở 1800°C :

$$SiO_2 \text{ (dư)} + 2C \xrightarrow{1800^\circ C} Si + 2CO$$

Cần cho cát dư để tránh tạo thành silic cacbua.

Trên thực tế người ta chỉ điều chế những hợp kim sắt silic (Fe – Si) gọi là Fero – silic bằng cách nấu trong lò điện một hỗn hợp than, cát và quặng sắt oxit.

$$C + SiO_2 + Fe_2O_3 \xrightarrow{\text{lò điện}} \text{Fero – silic}$$

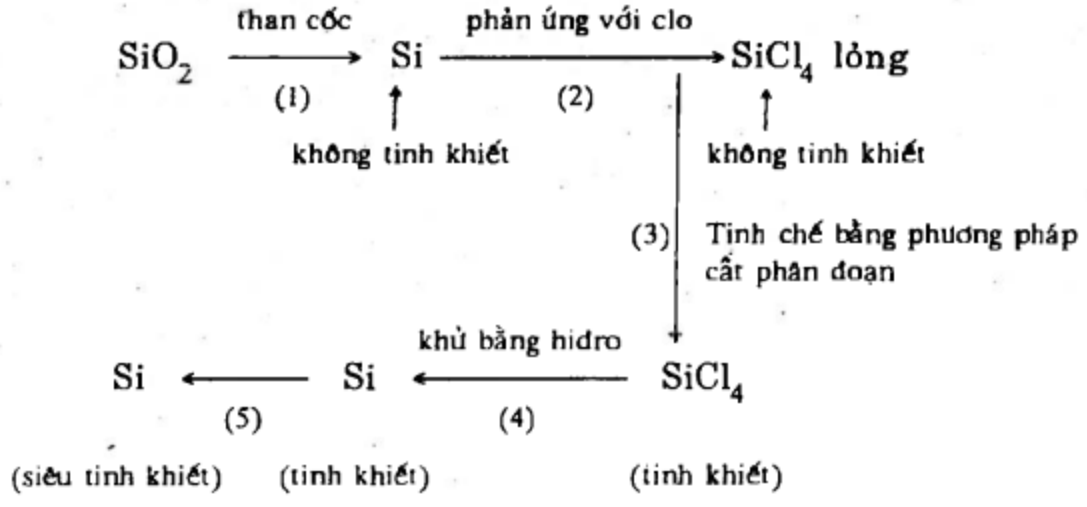
Ứng dụng

– Silic được dùng để sản xuất hợp kim thép chịu axit. Các hợp kim nhôm được pha thêm silic được dùng trong kĩ thuật hàng không để tăng độ bền vật liệu.

– Do có tính bán dẫn nên silic được dùng trong kĩ thuật bán dẫn và pin mặt trời (biến quang năng thành điện năng).

Muốn dùng được silic trong kĩ thuật bán dẫn phải điều chế được silic siêu tinh khiết.

Silic siêu tinh khiết được điều chế theo sơ đồ sau :



– Quá trình (4) xảy ra như sau :

$$SiCl_4 + 2H_2 \rightarrow Si\ (rắn) + 4HCl$$

– Quá trình (5) được thực hiện bằng "kĩ thuật nóng chảy vùng".

Silic siêu tinh khiết dùng trong kĩ thuật bán dẫn chỉ cho phép chứa một phần tỉ tạp chất (1.10^{-9}).

§7. SILIC ĐIOXIT, SiO_2

I – TÍNH CHẤT LÍ HỌC

Silic đioxit tồn tại dưới nhiều dạng tinh thể nhưng phổ biến nhất là thạch anh.

Thạch anh là một chất rắn, không màu nếu nguyên chất, rất cứng, khó nóng chảy, không tan trong nước.

Rõ ràng là tính chất vật lí của nó rất khác với khí cacbonic CO_2. Sở dĩ như vậy vì silic đioxit có công thức đơn giản giống cacbon đioxit ($SiO_2 \approx CO_2$) nhưng thật ra tinh thể thạch anh gồm những nhóm SiO_4^{4-} nối với nhau qua những nguyên tử oxi chung. Trong tứ diện SiO_4, nguyên tử silic nằm ở tâm của tứ diện liên kết cộng hoá trị với bốn nguyên tử oxi nằm ở các đỉnh.

Tinh thể thạch anh thuộc mạng tinh thể nguyên tử bền vững, khác với tinh thể CO_2 (nước đá khô) là tinh thể phân tử không bền.

Cát gồm những hạt thạch anh nhỏ, nếu không có lẫn tạp chất thì có màu trắng nhưng thường có màu vàng nhạt hoặc đỏ nhạt do có lẫn những hợp chất của sắt.

Thạch anh là một trong những đá cứng nhất nên được dùng làm vật liệu để mài mòn.

Thạch anh rất chịu nóng : Ở nhiệt độ 1600°C nó mới bắt đầu nhờn, ở 1713°C mới nóng chảy hoàn toàn, ở 2950°C sôi mà không bị phân hủy. Để thạch anh nóng chảy nguội dần thì được thủy tinh thạch anh.

Thủy tinh thạch anh có nhiều tính chất quý giá :

– Nó không hấp thụ các tia sáng đi qua trong khi đó thủy tinh thường hấp thụ gần hết các tia tử ngoại. Vì vậy thủy tinh thạch anh được dùng để chế các dụng cụ quang học như bóng đèn phát tia tử ngoại trong y khoa.

– Nó rất chịu nóng và hầu như không dãn nở theo nhiệt độ nên chịu được sự thay đổi nhiệt độ rất đột ngột. Vì vậy nó được dùng để chế tạo các bình, nồi và các dụng cụ khác trong phòng thí nghiệm.

– Nó không hòa tan trong nước, trong axit (trừ axit flohiđric HF).

Tuy vậy thủy tinh thạch anh có nhược điểm là giòn và giá đắt.

II – TÍNH CHẤT HOÁ HỌC

Silic đioxit là một chất rất trơ với nhiều hoá chất, rất bền đối với nhiệt nên dùng chữa cháy rất tốt.

1. Tác dụng với flo và axit flohiđric

Flo (F_2) và axit flohiđric (HF) có khả năng ăn mòn silic đioxit ở nhiệt độ thường.

$$2F_2 + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + O_2$$

$$4HF + SiO_2 \rightarrow SiF_4 + 2H_2O$$

Phản ứng với axit flohiđric được dùng để khắc thủy tinh.

Các axit khác không ăn mòn silic đioxit.

2. Tác dụng với các dung dịch kiềm

Đun nóng silic đioxit với các oxit, các hiđroxit, các cacbonat kim loại kiềm nóng chảy thì thu được muối silicat.

$$SiO_2 + CaO \xrightarrow{t^\circ} CaSiO_3$$

$$SiO_2 + 2NaOH \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + H_2O$$

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{t^\circ} Na_2SiO_3 + CO_2$$

Các phản ứng trên là cơ sở để nấu thủy tinh.

III – TRẠNG THÁI THIÊN NHIÊN – ĐIỀU CHẾ TRONG PHÒNG THÍ NGHIỆM – ỨNG DỤNG

Thạch anh thuộc loại khoáng vật rất phổ biến trên Quả Đất. Tinh thể thạch anh tinh khiết được dùng làm thấu kính và lăng kính. Cát tinh khiết được dùng nấu thủy tinh. Dọc bờ biển miền Trung nước ta có rất nhiều loại cát trắng này.

Một lượng cát rất lớn được dùng làm vật liệu xây dựng cùng với vôi và xi măng.

Trong công nghiệp khi cần thì người ta khai thác thạch anh hay cát nguyên chất có sẵn trong thiên nhiên.

Trong phòng thí nghiệm, người ta điều chế silic đioxit nguyên chất vô định hình bằng cách cho axit tác dụng với một dung dịch silicat kiềm rồi đun nóng kết tủa thu được lên 800^oC để khử nước.

$$2HCl + Na_2SiO_3 \rightarrow 2NaCl + H_2SiO_3$$

$$H_2SiO_3 \xrightarrow{800^oC} SiO_2 + H_2O$$

silic đioxit vô định hình

§8. AXIT SILIXIC

I – CẤU TẠO PHÂN TỬ – ĐIỀU CHẾ

Axit silixic ứng với hai công thức : H_4SiO_4 (axit orthosilixic) và H_2SiO_3 (axit metasilixic).

Cho silic đioxit tác dụng với các bazơ kiềm thì thu được các silicat khác nhau :

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

natri metasilicat

$$SiO_2 + 4NaOH \rightarrow Na_4SiO_4 + 2H_2O$$

natri orthosilicat

Khi cho các dung dịch trên tác dụng với axit clohiđric, ta thu được các axit tương ứng là axit metasilixic H_2SiO_3 và orthosilixic H_2SiO_4.

Các axit silixic không bền, chỉ tồn tại trong dung dịch, không thể tách ra dưới dạng khan.

Khử nước của axit silixic thì tạo thành silic đioxit SiO_2 vô định hình. Silic đioxit chứa 5% nước được gọi là silicagel. Vì có diện tích bên trong rất lớn nên silicagel có khả năng hấp thụ rất mạnh.

Vì có thể hấp thụ một lượng nước bằng 40% khối lượng của bản thân nên nó được dùng làm khô (trong các thùng hàng, người ta thường bỏ các gói nhỏ silicagel để chống ẩm).

Khi trộn với chất khác : $[(NH_4)_2CoCl_4]$ thì tạo thành chất phát hiện (chất chỉ thị) độ ẩm : trong môi trường khô ráo thì chất chỉ thị có màu xanh nhưng trong môi trường ẩm ướt, nó bị hiđrat hoá và trở thành màu đỏ.

Silicagel còn được dùng để làm trong rượu bia do nó khử các chất vẩn li ti khiến cho bia bị đục.

Những hạt silicagel đã hút ẩm được sấy khô để dùng lại.

II – AXIT SILIXIC LÀ MỘT AXIT RẤT YẾU

Hằng số phân li thứ nhất của axit silixic chỉ vào khoảng 10^{-10}, vì vậy khi cho tác dụng muối natri silicat với một axit khác dù là yếu như axit cacbonic cũng tạo thành axit silixic.

§9. CÁC SILICAT

I – CÁC SILICAT KIỀM

Các silicat kiềm là những silicat duy nhất tan được trong nước và có một số ứng dụng.

Khi đun nóng đioxit silic với một dung dịch bazơ kiềm thì thu được dung dịch silicat kiềm.

$$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow Na_2SiO_3 + H_2O$$

Chú ý không được nấu bazơ kiềm trong bình thạch anh vì thủy tinh thạch anh (SiO_2 nấu chảy đông đặc lại) sẽ tác dụng với kiềm làm hỏng nồi.

Silicat kiềm, Na_2SiO_3 được gọi là "thủy tinh tan". Công nghiệp điều chế thủy tinh tan bằng cách nấu chảy cát trắng với natri cacbonat Na_2CO_3.

$$SiO_2 + Na_2CO_3 \xrightarrow{1400^\circ C} Na_2SiO_3 + CO_2$$

Natri silicat được bán trên thị trường dưới dạng một dung dịch đặc, tương tự một loại nước đường rất nhớt. Ion metasilicat SiO_3^{2-} là gốc của axit yếu nên trong dung dịch nó xử sự như một bazơ : nhận proton của nước.

$$SiO_3^{2-} + HOH \rightarrow HSiO_3^- + OH^-$$

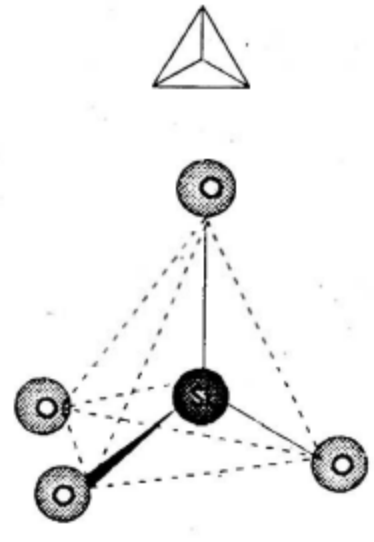
Natri silicat được dùng trong công nghiệp tẩy rửa, dùng làm hồ dán đặc biệt, không bị thối, rất chịu nhiệt. Nó còn được dùng để tẩm vải, giấy, gỗ,... làm cho chúng không cháy.

II – CÁC SILICAT THIÊN NHIÊN

1. Cấu trúc chung của các silicat

Hầu hết vỏ Quả Đất được tạo nên bởi silic đioxit SiO_2 và các silicat. Có hàng trăm loại silicat thiên nhiên nhưng cấu trúc của các silicat đó đều dựa trên những đơn vị cấu trúc tứ diện SiO_4^{4-} với các ion kim loại chiếm khoảng không gian giữa các tứ diện đó.

Tính bền đặc biệt của các silicat là do liên kết cho nhận được tạo nên giữa các cặp electron chưa liên kết của oxi với các obitan d còn trống của silic.



Hình 38. Trong các hình dưới đây, mỗi tứ giác đều biểu diễn một đơn vị cấu trúc SiO_4^{4-}

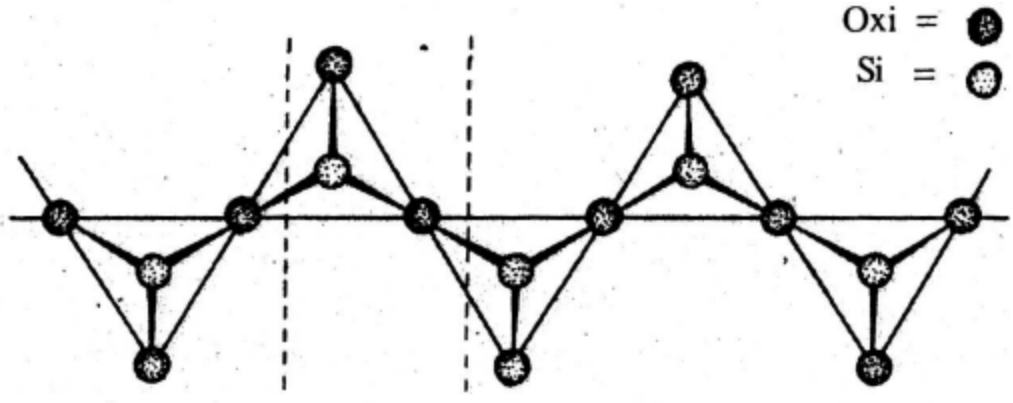
2. Một số silicat thiên nhiên quan trọng và cấu trúc của chúng

a) Canxi silicat Ca_2SiO_4, *Olivin* $(Mg, Fe)_2SiO_4$

Silicat đơn giản nhất là *orthosilicat* (canxi silicat, olivin,...) dựa trên từng anion SiO_4^{4-} riêng biệt. Điện tích 4– của anion được trung hòa bởi các ion kim loại : hặc 4 ion M^+, hoặc 2 ion M^{2+}, hoặc hỗn hợp các ion M^{3+} và M^+,...

Thuộc nhóm này có canxi orthosilicat Ca_2SiO_4 là thành phần chủ yếu của xi măng và olivin là một khoáng chất quan trọng chất tạo thành vỏ Quả Đất. Trong olivin các ion kim loại là Mg^{2+}, Fe^{2+} và Mn^{2+}. Chính ion Fe^{2+} đã làm cho olivin có mầu nâu vàng.

b) Silicat mạch thẳng



Hình 39. Silicat mạch đơn. Cấu trúc sợi

** Silicat mạch đơn*

Silicat mạch đơn chứa anion metasilicat, $(SiO_3^{2-})_n$ được tạo nên bởi các nhóm tứ diện SiO_4^{4-} liên kết với nhau qua nguyên tử oxi chúng tạo thành mạch thẳng. Mỗi nhóm tứ diện có hai nguyên tử oxi chung. Đại diện cho loại này là $Mg_2Si_2O_6$ (một loại quặng pyroxen).

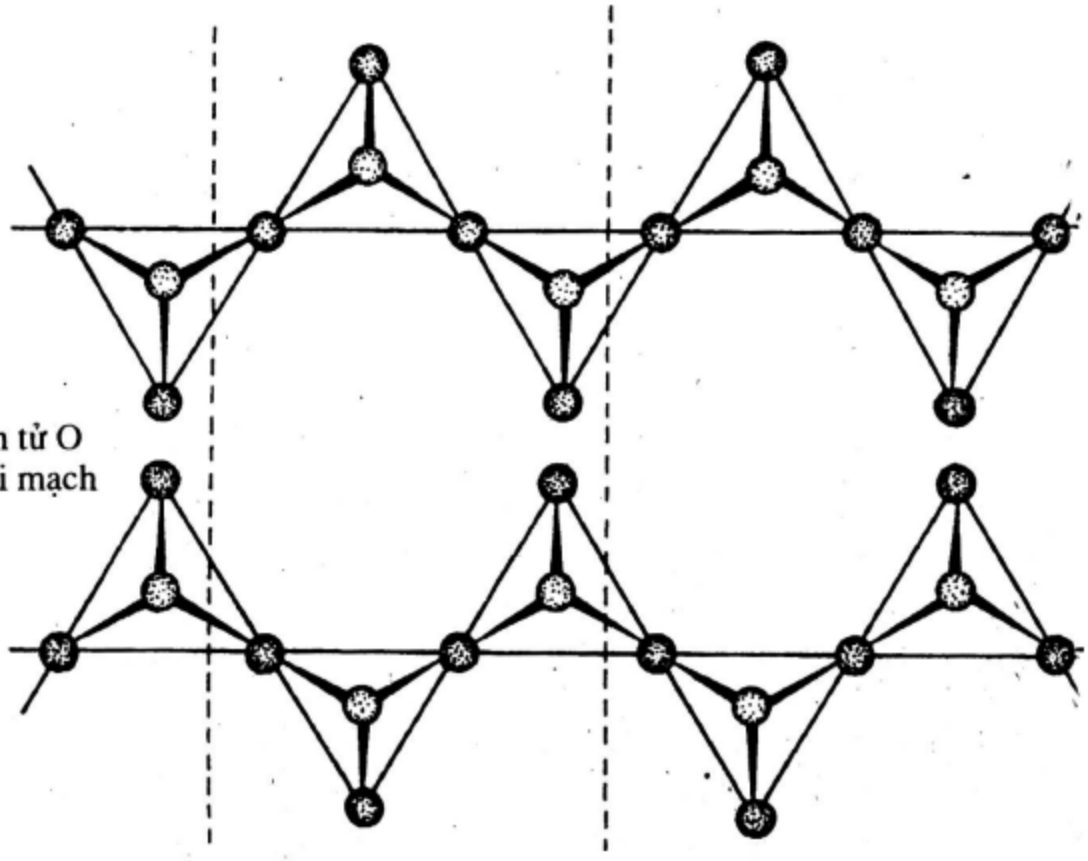
** Silicat mạch kép*

Silicat mạch kép chứa anion $(S_4O_{11}^{6-})_n$ trong đó mỗi nhóm tứ diện SiO_4^{4-} có ba nguyên tử oxi chung.

Đại diện cho loại mạch kép là *amiăng* $Mg_6(Si_4O_{11})(OH)_6H_2O$.

Đối với các silicat mạch đơn và mạch kép, liên kết trong các mạch $(SiO_3^{2-})_n$ và $(SiO_{11}^{6-})_n$ rất bền vững nhưng liên kết giữa các mạch với nhau lại tương đối yếu nên những khoáng vật thuộc các silicat mạch thẳng dễ tách ra theo những hướng song song với mạch, chúng có cấu tạo sợi.

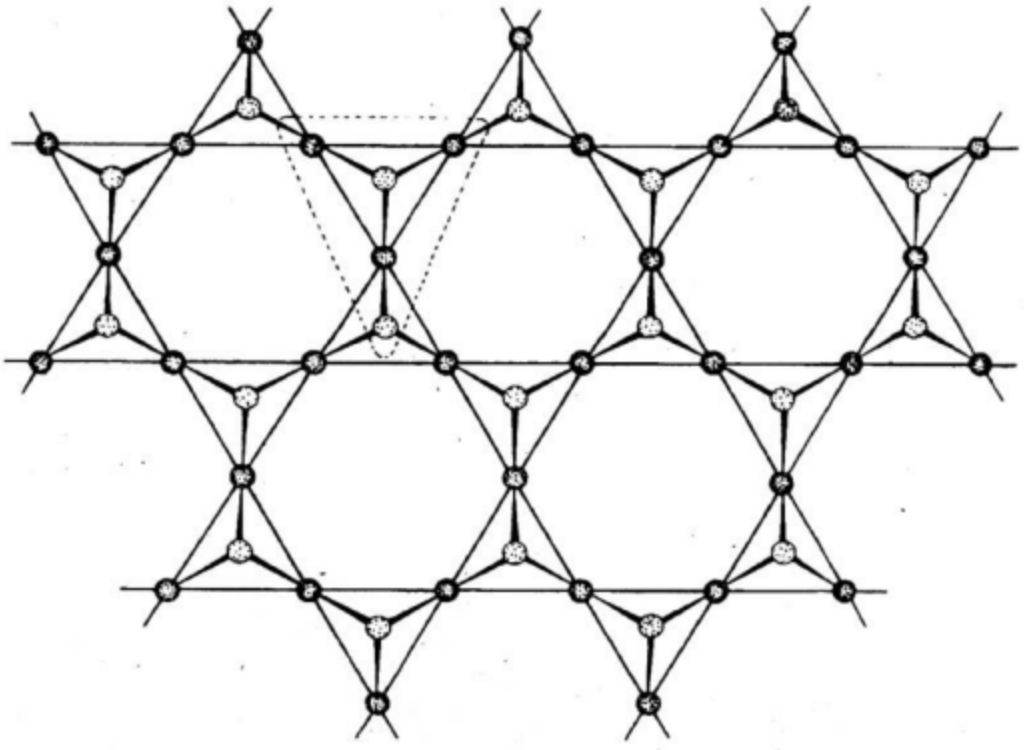
Chẳng hạn amiăng có cấu tạo sợi. Sợi amiăng có độ dẫn nhiệt rất thấp vì vậy người ta dùng làm chất cách nhiệt và chất chịu lửa.



Hình 40. Cấu trúc sợi silicat mạch kép (amiăng)

c) Silicat lớp

Silicat lớp được tạo nên nhờ các nhóm tứ diện SiO_4^{4-} liên kết với nhau theo hai chiều tạo thành lớp. Trong một lớp, mỗi nhóm tứ diện SiO_4^{4-} liên kết với ba nhóm tứ diện khác xung quanh qua ba nguyên tử oxi chung. Đại diện cho nhóm này là *mica*, $KAl_2Si_3O_{10}(OH)_2$



Hình 41. Silicat có cấu trúc lớp (mica)

Mica là một silicat lớp cho nên dễ bóc tách thành từng mảng. Các lớp mica trong suốt được dùng làm cửa các lò nung, tủ sấy, làm tấm cách điện trong các thiết bị máy móc.

d) Silicat mạng (lưới)

Silicat mạng có cấu trúc tương tự thạch anh, mỗi tứ diện SiO_4^{4-} liên kết với bốn tứ diện xung quanh nên có thành phần là $(SiO_2)_n$.

Thuộc silicat mạng có các aluminosilicat.

Trong tinh thể cấc aluminosilicat, nguyên tử nhôm (Al) thay thế một số nguyên tử silic (Si) và hầu như vẫn giữ nguyên cấu trúc của các silicat. Vì hạt nhân của nguyên tử Al (Z = 13) kém hạt nhân của nguyên tử Si (Z = 14) một đơn vị điện tích dương nên để trung hòa điện tích của nhóm SiO_4^{4-}, trong tinh thể có xen vào các ion điện tích 1+ như ion K^+ hay ion Na^+.

Phenspat, zeolit,... là những aluminosilicat $KAlSi_3O_8$. Phenspat là những phún thạch chiếm hơn 60% khối lượng của vỏ Quả Đất. Phenspat bị phong hoá biến thành đất sét.

e) Đất sét

Đất sét là thành phần chủ yếu của đất và là nguyên liệu để chế tạo đồ gốm, gạch, ngói,..., nó có vai trò hàng đầu trong việc phát triển nền văn minh của nhân loại.

Dưới tác dụng cơ học và hoá học của nước, không khí, khí CO_2 có trong không khí, trong nước, các phenspat từ những khối cứng biến đổi, phân dã dần thành bột, tạo thành kao lanh và cát :

$$2KAlSi_3O_8 + CO_2 + 2H_2O \rightarrow Al_2(OH)_4\ Si_2O_5 + 4SiO_2 + K_2CO_3$$

Phenspat — kao lanh — cát

Muối kali cacbonat K_2CO_3 bị hòa tan trong nước trôi đi còn lại cát và kao lanh. Kao lanh là đất sét nguyên chất.

Trong kao lanh thực tế không có sắt nên không có màu và có giá trị lớn. Năm 1974, thế giới khai thác tới 17 triệu tấn kao lanh để làm đồ sứ, dùng trong công nghiệp giấy (để tráng giấy,...), v.v...

Trên mặt đất, các núi đá phổ biến là núi đá hoa cương (granit), đá phiến (gneiss). Thành phần chủ yếu của các đá này là phenspat, thạch anh, mica. Chúng bị phân hủy dần tạo thành cát và đất sét do đó mà ta thấy cát và đất sét là cơ sở chủ yếu của mọi thứ đất.

g) Zeolit

Như trên đã nói, zeolit là một loại aluminosilicat.

Đặc điểm của zeolit là chúng có cấu trúc đều đặn và xốp trong đó các nhóm tứ diện SiO_4^{4-} và AlO_4^{5-} được sắp xếp theo một kiểu đặc biệt để tạo ra những lỗ trống tương đối rộng.

– Các zeolit có khả năng hấp phụ những phân tử có thể chui lọt các lỗ trống. ví dụ nếu đường kính của lỗ trống là 3,5 $\mathring{A}$ thì zeolit đó có thể hấp phụ H_2, O_2, N_2 nhưng thực tế không hấp thụ được Ar và CH_4. Nếu lỗ của zeolit là 3 $\mathring{A}$ thì có thể hấp phụ được nước,... Vì vậy zeolit là một chất làm khô rất tốt, một chất hấp phụ chọn lọc.

– Zeolit được dùng rộng rãi làm chất xúc tác. Chẳng hạn hãng Mobin Oi (Mobil oil) đã được cấp bằng phát minh ra phương pháp biến đổi rượu metylic CH_3OH thành xăng với xúc tác là một loại zeolit đặc biệt.

– Zeolit còn được dùng để làm mềm nước vì các ion natri Na^+ của zeolit sẽ được thay thế bằng các ion canxi, Ca^{2+} trong nước cứng, do đó khử được Ca^{2+}, làm mềm nước.

§10. CÁC SILICON

Silicon là những hợp chất hữu cơ – silic.

Chúng chứa những tứ diện SiO_4^{4-} riêng biệt hoặc những mạch thẳng hay mạch vòng Si – O trong đó một số nguyên tử oxi trong tứ diện SiO_4^{4-} được thay thế bằng các nhóm hiđroxyl (–OH), metyl (– CH_3), etyl (– C_2H_5) hay phenyl (– C_6H_5).

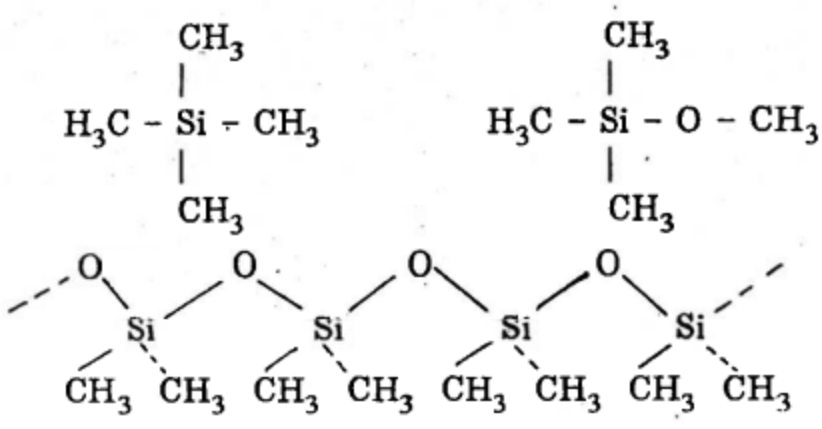
Các silicon vừa có những tính chất của các hiđrocacbon (hợp chất hữu cơ), vừa có tính chất của các hợp chất silic – oxi (hợp chất vô cơ). Hầu hết các silion đều không bị các hoá chất ăn mòn và không bị nhiệt phân hủy.

Các polime silicon mạch thẳng rất đàn hồi. Cao su silicon không bị ozon oxi hoá (làm lão hoá) như cao su thường. Cao su silicon vẫn giữ được tính đàn hồi từ – 60°C đến 200°C, thậm chí đến 300°C vẫn không bị phân hủy.

Các silicon lỏng chịu được nhiệt độ thấp và ở nhiệt độ rất cao vẫn còn giữ được độ nhớt. Đó là những tính chất quý báu mà các dầu có nguồn gốc hiđrocacbon, các nhựa thường không có được. Do đó các silicon lỏng được dùng làm dầu bôi trơn thượng hạng.

Tính chất của các silicon phụ thuộc vào các nhóm thế và độ dài của mạch hay của vòng.

Sau đây là một vài ví dụ về silicon.



§11. THỦY TINH

Thủy tinh loại thường là hỗn hợp của natri silicat Na_2SiO_3 và canxi silicat $CaSiO_3$ nóng chảy rồi để nguội.

Thủy tinh được tạo nên khi nấu chảy hỗn hợp natri cacbonat Na_2CO_3 và canxi cacbonat $CaCO_3$ với cát ở nhiệt độ khoảng 1000°C.

$$CaCO_3 + SiO_2 \xrightarrow{1000^\circ} CaSiO_3 \text{ (lỏng)} + CO_2 \text{ (khí)}$$

$$Na_2CO_3 + SiO_2 \xrightarrow{1000^\circ} Na_2SiO_3 \text{ (lỏng)} + CO_2 \text{ (khí)}$$

Các quá trình nấu chảy được thực hiện trong lò xây bằng gạch chịu lửa và đốt nóng bằng khí than.

Thủy tinh là một chất rắn, giòn, không có thành phần cố định và không có cấu trúc đều đặn, nó là chất vô định hình.

Vì không có cấu trúc đều đặn nên nó không vỡ dọc theo bề mặt tinh thể mà vỡ theo mặt hình tròn, cạnh lởm chởm.

Vì là chất vô định hình nên không có nhiệt độ nóng chảy xác định : khi đun nóng nó mềm dần rồi mới chảy ra cho nên người ta mới có thể thổi, ép hoặc cán tạo ra các đồ vật có hình thù rất khác nhau.

Thủy tinh sẽ trong suốt và không màu nếu tất cả các bọt khí cacbonic CO_2 được thoát ra hết và là các nguyên liệu có chất lượng cao. Tuy nhiên, thủy tinh loại thường có màu xanh lục gây nên bởi màu của sắt(II) silicat.

Thủy tinh loại thường có nhiệt độ hoá mềm và nhiệt độ nóng chảy thấp, dãn nở nhiều khi thay đổi nhiệt độ nên dễ bị nứt.

Người ta có thể *thay đổi một số thành phần của thủy tinh* để tạo ra những tính chất mong muốn.

Thay natri trong thủy tinh thường bằng kali thì sẽ được *thủy tinh kali* có nhiệt độ hoá mềm và nhiệt độ nóng chảy cao hơn. Loại thủy tinh này được dùng làm dụng cụ phòng thí nghiệm như ống nghiệm, cốc, bình cầu,...

Thay canxi trong thủy tinh kali bằng chì sẽ được thủy tinh chì trong suốt và dễ nóng chảy hơn gọi là *phalê*. Loại thủy tinh chứa nhiều chì hơn có chỉ số khúc xạ lớn có thể dùng làm đồ trang sức (mặt ngọc,...), làm thấu kính, lăng kính, ...

Thủy tinh loại thường không bền với nước và bị dung dịch kiềm ăn mòn. Để tăng tính chịu nhiệt và tính bền hoá học, người ta giảm bớt Na^+ và Ca^{2+} và thay vào đó là bo (B) và nhôm (Al).

Có hai loại thủy tinh nổi tiếng thế giới là thủy tinh Pyrex của Pháp và thủy tinh Iêna của Đức. Các loại thủy tinh này có độ bền cơ học lớn ; rất bền với nước, bazơ, axit, có hệ số dãn nở rất nhỏ, nhờ đó mà có thể đun nóng trực tiếp trên ngọn lửa đèn khí.

Muốn cho thủy tinh có màu sắc khác nhau, người ta cho vào nguyên liệu một số oxit kim loại hay muối. Các chất này sẽ tạo nên các silicat kim loại có màu.

Thí dụ : Coban(II) oxit tạo ra màu xanh da trời, mangan(IV) oxit tạo ra màu tím

Đồng(I) oxit	tạo ra	màu lục
Hợp chất urani	–	màu vàng
Hợp chất selen	–	màu đỏ

Muốn cho thủy tinh đỡ giòn, khó vỡ, gần đây người ta đã tạo ra những điều kiện để nó có thể kết tinh thành những tinh thể rất nhỏ.

Đó là *thủy tinh tinh thể.*

Thủy tinh tinh thể có độ bền gần bằng gang, là vật liệu rất tốt để làm ống dẫn và chế tạo các máy trong công nghiệp hoá học.

Thuỷ tinh đổi màu : Cho một lượng nhất định AgBr (hoặc AgCl) vào thuỷ tinh nóng chảy (có thể lượng vết đồng kim loại để làm tăng độ nhạy) khi có ánh sáng xảy ra quá trình

$$AgBr \rightleftarrows Ag + Br$$

Chính các nguyên tử Ag này tạo ra các màu sắc, sáng tối khác nhau, khi hết ánh sáng xảy ra quá trình ngược lại

Sợi cáp quang (Sợi quang học)

Sợi cáp quang được làm từ thuỷ tinh thạch anh (SiO_2 cực kì nguyên chất được điều chế từ O_2 và $SiCl_4$, lượng tạp chất Fe, Mn, Ca chỉ cỡ một phần tỉ). Một sợi cáp quang bằng sợi tóc có thể dẫn 10 000 cuộc điện thoại cùng một lúc ; sợi cáp quang được "bọc" bởi một lớp silicon hoặc polime có chỉ số khúc xạ cực kì bé, không cho các tia sáng thoát ra ngoài. Các máy nội soi ở bệnh viện cũng dùng sợi cáp quang.

§12. ĐỒ GỐM

Đồ gốm bao gồm những sản phẩm làm từ nguyên liệu chủ yếu là đất sét, được tạo thành hình rồi sấy khô và nung.

Công nghệ đồ gốm dựa vào khả năng đặc biệt của đất sét là trộn với nước theo một tỉ lệ thích hợp thì được một khối dẻo có thể nặn, đổ khuôn tạo ra mọi hình dáng và khi nung chín thì biến thành một chất rất cứng mà vẫn giữ nguyên hình dạng.

Có nhiều loại đồ gốm :

a) Gốm xây dựng (gạch, ngói, ống nước,...).

b) Vật liệu chịu lửa (gạch chịu lửa,...).

c) Gốm kĩ thuật (sứ cách điện,...).

d) Gốm sinh hoạt (bát, đĩa, chậu hoa,...).

I – NGUYÊN LIỆU

Nguyên liệu chủ yếu để làm đồ gốm là đất sét. Thành phần chủ yếu của đất sét là kao lanh (đất sét nguyên chất) ngoài ra còn có thạch anh (cát), các hiđroxit sắt, hiđroxit nhôm, các chất hữu cơ,... Hidroxit sắt làm cho đất có màu nâu, các chất hữu cơ làm cho đất có màu xám xanh.

Nước ta có mỏ kao lanh ở Bích Khôi (Hải Dương), mỏ đất sét chịu lửa ở Trúc Thôn (Hải Dương), Thị Cầu (Hà Bắc), Tuyên Quang,...

III – CÁC GIAI ĐOẠN SẢN XUẤT ĐỒ GỐM

1. Chế biến đất sét hoặc hồ loãng

Người ta đập, nghiền, luyện hỗn hợp đất sét như caolinit có thành phần $Al_2O_3.2SiO_2.2H_2O$ và nước thành một khối dẻo, hoặc tạo ra hồ loãng có hàm lượng nước từ 30% đến 40%.

2. Tạo hình

Có ba phương pháp tạo hình chính :

a) *Phương pháp dẻo.* Người ta tạo hình bằng tay (bàn xoay) hoặc bằng máy. Phương pháp này dùng trong việc sản xuất bát, đĩa, chậu,...

b) *Phương pháp ép*. Người ta ép đất trong khuôn từ sản xuất thủ công cho đến dùng máy ép hàng chục hoặc hàng trăm atmôtphe.

Phương pháp này dùng để sản xuất gạch, ngói,...

c) *Phương pháp rót*. Người ta đi từ một hồ hoãng có hàm lượng nước từ 30% đến 40%, rót vào khuôn thạch cao. Nước bị thạch cao hút và bên trong khuôn hình thành sản phẩm.

Phương pháp này dùng sản xuất lọ hoa, tượng,...

3. Sấy và nung

Sau khi tạo hình, sản phẩm được sấy ngoài không khí hoặc trong lò sấy.

Quá trình nung là quan trọng nhất vì phải khống chế độ ẩm trong không khí để nước trong sản phẩm bốc ra đều đặn, không quá nhanh, bảo đảm cho sản phẩm co đều, không bị biến dạng, không bị nứt.

Thời gian nung có thể từ vài giờ (sản phẩm nhỏ) cho đến mấy ngày (sản phẩm lớn).

Khi nhiệt độ đạt tới 1200°C – 1300°C, xảy ra phản ứng chủ yếu của quá trình nung là phản ứng tạo thành khoáng chất mulit $3Al_2O_2.2SiO_2$.

$$Al_2O_3.SiO_2 \xrightarrow{1300^\circ C} 3Al_2O_2.2SiO_2$$

Chính mulit truyền cho sản phẩm các đặc tính bền cơ học, nhiệt học và bền hoá học.

III – SÀNH VÀ SỨ

1. Sành

Sành là vật liệu cứng, thép không vạch được, gõ kêu, có màu xám vàng hoặc nâu. Sành rất bền với hoá chất.

Những đồ bằng sành được làm bằng đất sét và nung ở nhiệt độ từ 1200°C đến 1300°C.

Các bình, lọ, chum, vại,... cũng như các ống dẫn đều được làm bằng sành.

2. Sứ

Sứ cũng là vật liệu cứng, xốp, gõ kêu, có màu trắng, rất bền với hoá chất.

Nguyên liệu để làm đồ sứ chủ yếu là kao lanh, ngoài ra còn có thạch anh và phenspat.

Những đồ bằng sứ sau khi được tạo hình và sấy khô được nung làm hai lần : lần thứ nhất ở nhiệt độ khoảng $1000^{o}C$ rồi tráng men và trang trí (vẽ hoa văn, chim muông, cảnh vật,...), lần thứ hai nung kĩ trong lò ở nhiệt độ $1400 - 1450^{o}C$.

IV – MEN VÀ MÀU

1. Men

Nhiều đồ gốm như sành, sứ,... được phủ một lớp men để cho bề mặt láng bóng và truyền cho sản phẩm tính không thấm nước.

Các men bình thường là các loại silicat dễ nóng chảy được phủ lên bề mặt sản phẩm bằng cách nhúng hay phun.

Khi phủ men xong phải nung lên nhiệt độ thích hợp để cho men biến thành một lớp thủy tinh che kín bề mặt sản phẩm.

2. Màu

Màu để trang trí sản phẩm chủ yếu là oxit và muối của kim loại như coban(II) cho màu xanh, crom(III) cho màu lục,...

Làng cổ Bát Tràng, Thanh Trì (Hà Nội), nhà máy sứ Hải Dương, tỉnh Đồng Nai.... là những nơi sản xuất đồ sứ nổi tiếng trong và ngoài nước.

§13. XIMĂNG

I – THÀNH PHẦN HOÁ HỌC CỦA XIMĂNG

Ximăng là một loại vật liệu xây dựng, ở dạng bột mịn, màu lục xám ; khi trộn với nước, cho một khối dẻo dễ nhào nặn, để trong không khí hoặc trong nước vài giờ thì rắn lại như đá.

Ximăng được tạo thành chủ yếu từ hỗn hợp các canxi silicat, aluminat, ngoài ra còn có ferat sắt.

Có nhiều loại ximăng, nhưng thông dụng nhất là ximăng Poolăng. Thành phần hoá học chủ yếu của ximăng Poolăng như sau :

CaO	63%
MgO	1,5%
SiO_2	21%
Al_2O_3	7%
Fe_2O_3	3%

II – SẢN XUẤT XIMĂNG POOLĂNG

Ximăng Poolăng được sản xuất từ một hỗn hợp nguyên liệu chủ yếu là đá vôi, đất sét và một ít quặng sắt.

Quá trình sản xuất gồm ba giai đoạn :

– Chuẩn bị nguyên liệu và phối liệu.

– Nung phối liệu thành clinke.

– Nghiền clinke thành ximăng.

1. Nghiền nhỏ các nguyên liệu và trộn với nhau rất kĩ bằng phương pháp khô hay phương pháp ướt.

2. Nung hỗn hợp đó trong các lò ngang như ở nhà máy ximăng Hải Phòng, nhà máy ximăng Bỉm Sơn (Thanh Hoá) hoặc nung trong các lò đứng như ở nhà máy ximăng Bàn Thạch (Hải Dương),...

Lò nung được đốt nóng bằng mazut hoặc bột than phun vào lò.

Sản phẩm thu được ở lò quay là những hạt màu xám gọi là clinke.

3. Để nguội clinke rồi đem nghiền thì được ximăng

Muốn cho ximăng không đông cứng quá nhanh để đủ thời gian thao tác như xây, trát, đổ khuôn,... người ta thêm vào khoảng 5% thạch cao.

III – SỰ ĐÔNG CỨNG CỦA XIMĂNG

Sau khi nhào trộn với nước vài giờ, ximăng sẽ đông cứng lại. Ximăng có nhiều ưu điểm hơn vôi ở chỗ :

– Quá trình đông cứng của vôi (trộn cát) chủ yếu là do tác dụng của khí cacbonic CO_2 trong không khí tạo thành canxi cacbonat. Vôi (trộn cát) sẽ cứng dần sau thời gian vài ba ngày.

– Quá trình đông cứng của ximăng là do tác dụng với nước. Ximăng có thể đông cứng trong không khí hoặc trong nước. Thời gian đông cứng nhanh (sau vài giờ) và sản phẩm đông cứng rất bền vững.

Các chất khoáng trong ximăng tác dụng với nước tạo nên những hiđrat tinh thể.

$$Ca_3SiO_5 + 5H_2O \rightarrow Ca_2SiO_4.4H_2O + Ca(OH)_2$$

$$Ca_2SiO_4 + 4H_2O \rightarrow Ca_2SiO_4.4H_2O$$

$$Ca_3(AlO_3)_2 + 6H_2O \rightarrow Ca_3(AlO_3)_2.6H_2O$$

Tất cả các sản phẩm trên đều là những tinh thể cứng, đan xen vào nhau tạo thành một khối rất cứng và bền.

Hiện nay ở nước ta có nhiều nhà máy ximăng lớn có sản lượng trên dưới một triệu tấn/năm như nhà máy Bỉm Sơn (Thanh Hoá), Bàn Thạch (Hải Dương), ximăng Hải Phòng, ximăng Hà Tiên,...

IV – BÊ TÔNG

Bê tông là hỗn hợp của ximăng với cát, đá cuội hoặc đá dăm cùng một lượng nước đủ để thành khối nhão rồi đổ khuôn.

Để tăng sức chịu đựng của bê tông, trong khuôn người ta đặt khung bằng thép : đó là bê tông cốt thép.

V – PHIBRÔ XIMĂNG

Hỗn hợp của ximăng và amiăng (20%) được ép thành tấm để lợp nhà gọi là phibrô ximăng.

BÀI TẬP

§1. Các nguyên tố nhóm IVA

12.1. Sự biến đổi tính chất vật lí của các nguyên tố nhóm IVA diễn ra như thế nào ? Nêu dẫn chứng.

12.2. Sự biến đổi tính chất hoá học của các nguyên tố nhóm IVA diễn ra như thế nào ? So sánh với sự biến đổi tính chất hoá học của các nguyên tố nhóm VA ?

§ 2. Cacbon

12.3. Hãy nêu các nguồn cacbon thiên nhiên ?

12.4. Vẽ cấu trúc tinh thể của kim cương và than chì.

Mô tả tính chất vật lí của mỗi đạng thù hình. Nêu mối liên hệ giữa tính chất và cấu trúc tinh thể của chúng.

12.5. Tính chất hoá học của các dạng thù hình của cacbon.

12.6. Viên kim cương lớn nhất hiện nay đã tìm thấy được đặt tên là kim cương Culina (Cullinan) nặng 3106 cara. Tính thể tích của viên kim cương này biết rằng tỉ khối của kim cương là 3,51 và một cara tương đương với 200 mg.

12.7. Than cốc là gì ? Tầm quan trọng của than cốc trong công nghiệp ? (Viết phương trình phản ứng để minh họa).

Việc chuyển từ than cốc sang than chì được thực hiện như thế nào ?

12.8. Vì sao hầu hết các hợp chất của cacbon lại là hợp chất cộng hoá trị ?

§ 3. Cacbon oxit

§ 4. Cacbon đioxit

§ 5. Axit cacbonic và các muối cacbonat

12.9. Viết phương trình phản ứng của cacbon với oxi trong điều kiện thiếu oxi và điều kiện dư oxi.

12.10. Vẽ sơ đồ mô tả cấu trúc electron và dạng hình học của phân tử CO_2, ion CO_3^{2-} ; cấu trúc phân tử H_2CO_3.

12.11. Vẽ sơ đồ mô tả cấu trúc của các phân tử và ion N_2, CN^-, CO và C_2^{2-}.

12.12. Viết cấu hình electron của nguyên tử cacbon.

Dự đoán công thức hợp chất giữa cacbon và flo. Dạng hình học của phân tử đó.

12.13. Nêu các cách thức nguyên tử cacbon tạo thành liên kết cộng hoá trị (không lai hoá, các kiểu lai hoá).

Dạng hình học của phân tử các hợp chất đó. Dự đoán góc giữa các liên kết xung quanh nguyên tử cacbon.

12.14. Khi cho canxi cacbua CaC_2 tác dụng với nước sẽ tạo thành canxi hiđroxit $Ca(OH)_2$ và axetilen C_2H_2.

a) Viết phương trình phản ứng.

b) Mô tả liên kết trong phân tử axetilen.

c) Nếu cho tác dụng 1,35 g canxi cacbua với nước, thể tích khí axetilen sẽ thu được là bao nhiêu ở 25°C và 1 atm ?

12.15. Khi phản ứng với các halogen, cacbon tạo ra các hợp chất CX_4 (X = F, Cl , Br , I).

a) Hãy mô tả dạng hình học của các phân tử trên.

b) Biết rằng nhiệt độ sôi của cacbon tetraflorua CF_4 là – 128,5°C. Hãy dự đoán xem nhiệt độ sôi của cacbon tetraclorua CCl_4 cao hơn hay thấp hơn nhiệt độ trên. Hãy giải thích vì sao ?

12.16. Để tăng cường chất lượng của etxăng, người ta trộn vào mỗi lít etxăng 0,50 g chất chì tetraetyl $Pb(C_2H_5)_4$. Đó là một chất rất độc.

Người ta phát hiện thấy hợp chất chì(II) oxit rất độc có trong khí xả của các loại xe chạy etxăng.

Hàng năm thế giới tiêu thụ một lượng etxăng chứa 227,250 tấn chì tetraetyl.

Hỏi lượng etxăng pha chì tiêu thụ là bao nhiêu và lượng chì(II) oxit bị xả vào khí quyển hàng năm là bao nhiêu ?

12.17. Viết phương trình phản ứng của cacbon với các chất sau đây ở nhiệt độ cao :

a) Niken(II) oxit NiO,

b) Silic đioxit SiO_2,

c) Hơi nước.

12.18. Viết phương trình phản ứng minh họa quá trình :

a) Điều chế cacbon oxit (CO) từ axit fomic (HCOOH).

b) Điều chế natri fomat từ cacbon oxit.

c) Phản ứng tự oxi hoá khử của cacbon oxit.

12.19. Người ta trộn 3,45 g nước đá khô với 100 ml dung dịch NaOH 5M.

a) Viết phương trình phản ứng tạo thành natri cacbonat,

b) Tính lượng natri cacbonat được tạo thành.

12.20. Giải thích sự tạo thành chuông đá, măng đá trong các hang động núi đá vôi.

12.21. 7,716 g hỗn hợp liti cacbonat và liti oxit được nung nóng cho đến khi phản ứng thực hiện hoàn toàn.

Thể tích khí cacbonic khô thu được là 1,817 lít ở 747 mmHg và 32°C.

Tính tỉ lệ của liti cacbonat và liti oxit trong hỗn hợp.

§ 6. Silic

12.22. So sánh cấu hình electron của cacbon và silic.

Hãy chứng tỏ rằng silic có tính phi kim yếu hơn cacbon.

12.23. Các nguồn silic trong thiên nhiên.

Làm thế nào để điều chế được silic từ các nguồn khoáng chất tự nhiên ?

12.24. Tính tổng số khối lượng của silic chứa trong vỏ Quả Đất. Biết rằng bán kính của Quả Đất là 6400 km, vỏ Quả Đất dày 50 km, khối lượng riêng của Quả Đất là 3,5 g/cm^3 và silic chứa 25,7% khối lượng vỏ Quả Đất.

12.25. Viết phương trình phản ứng giữa các chất sau (nếu có) :

a) Silic và dung dịch natri hiđroxit.

b) Silic và brom.

c) Silic tetraclorua và nước.

d) Cacbon tetraclorua và nước.

12.26. Viết phương trình phản ứng giữa silic với axit flohiđric (HF) và axit nitric đặc (HNO_3).

12.27. Viết công thức các hợp chất silic – halogen.

– Sự thay đổi nhiệt độ nóng chảy của các chất đó có tuân theo quy luật nào không ? Giải thích.

– Dạng hình học của các phân tử đó.

§ 7. Silic đioxit

§ 8. Axit silixic

§ 9. Các silicat

§ 10. Các silicon

§ 11. Thủy tinh

§ 12. Đồ gốm

§ 13. Ximăng

12.28. So sánh cấu trúc và tính chất của SiO_2 và CO_2.

12.29. Làm thế nào để điều chế được silic có độ tinh khiết dùng trong kĩ thuật bán dẫn.

12.30. Đơn vị cấu trúc cơ bản của tất cả các hợp chất chứa silic trong vỏ Quả Đất là gì ?

Các đơn vị cấu trúc đó liên kết với nhau như thế nào khi tạo nên các silicat tự nhiên ?

12.31. Hãy kể một khoáng chất là orthosilicat đơn giản.

12.32. Quặng amiăng có cấu trúc sợi và các sợi đó đều dựa trên cấu trúc của các polisilicat.

12.33. Vì sao có thể tách mica thành lớp ?

Hãy vẽ cấu trúc và nêu ứng dụng của mica.

12.34. Hãy kể một vài khoáng chất là aluminosilicat.

12.35. Đất là gì ? Thành phần hoá học của đất ? Nguồn gốc của đất.

12.36. Viết phương trình phản ứng mô tả thủy tinh bị axit flohiđric HF ăn mòn. Biết rằng thành phần chủ yếu của thủy tinh là Na_2SiO_3 và $CaSiO_3$.

12.37. Mô tả quá trình sản xuất thủy tinh.

Sự thay đổi thành phần của các ion kim loại trong thủy tinh có ảnh hưởng như thế nào đến tính chất và màu sắc của nó ?

12.38. Tính chất chung của các silicon.

Cấu trúc của các silicon khác với cấu trúc của thạch anh (SiO_2) như thế nào ?

12.39. Một trong những chất đầu để tạo thành silicon là điclođimetyl silan $(CH_3)_2SiCl_2$. Chất này được điều chế bằng cách dùng bột silic tinh khiết 99% tác dụng với metyclorua CH_3Cl ở 300°C và có đồng xúc tác.

a) Viết phương trình phản ứng.

b) Giả định rằng người ta tiến hành phản ứng với 2,65 g silic. Để đo khí CH_3Cl, người ta nạp đầy một bình 5,06 *l* ở 24,5°C.

Hỏi áp suất của khí CH_3Cl trong bình phải là bao nhiêu để tác dụng đủ với lượng silic nói trên ?

12.40. Zeolit là gì ?

Vì sao có thể dùng zeolit để làm mềm nước ?

12.41. Sự đông cứng của vữa (vôi + cát) khác với sự đông cứng của ximăng như thế nào ?

12.42. Vì sao khi nung nóng ở nhiệt độ cao, đất sét lại trở nên cứng ?

12.43. Vì sao không có hợp chất của Si, Ge, Sn, Pb tương tự etilen C_2H_4 và axetilen C_2H_2 ?

THỰC HÀNH

Bài 1. Tính hấp phụ của than gỗ

Thí nghiệm 1. Điều chế than hoạt tính từ than gỗ

Chọn loại than gỗ màu đen, xốp, nhẹ có kích thước bằng hạt đỗ cho vào chén sắt hoặc chén sứ. Đậy chén và đun trong 10 – 15 phút.

Sau khi để nguội, giữ than hoạt tính trong lọ nút kín để làm các thí nghiệm sau.

Thí nghiệm 2. Khả năng hấp phụ chất khí của than hoạt tính

– Nạp một ít khí NO_2 vào một bình cầu đủ để xuất hiện màu đỏ nâu. Đổ vào bình cầu vài thìa cà phê than hoạt tính. Đậy bình cầu bằng nút và lắc mạnh.

Quan sát sự thay đổi màu trong bình trước và sau thí nghiệm.

– Có thể tiến hành thí nghiệm trên bằng cách cho một giọt brom và bình nón.

Chú ý : Cả khí nitơ đioxit NO_2 và brom đều rất độc !

Thí nghiệm 3. Khả năng hấp phụ chất màu trong dung dịch của than hoạt tính

Pha một dung dịch mực đỏ loãng.

Rót vào ống nghiệm khoảng nửa thể tích dung dịch màu.

Cho vào đó một ít than hoạt tính. Dùng ngón tay cái bịt chặt miệng ống nghiệm. Lắc mạnh vài ba phút. Để yên.

Quan sát sự thay đổi màu của dung dịch trước và sau thí nghiệm.

Bài 2. Tính khử của cacbon

Thí nghiệm 1. Tác dụng của cacbon với đồng (II) oxit

Trộn đều một hỗn hợp đồng oxit. CuO và than đã được nghiền nhỏ với lượng bằng nhau. Đổ hỗn hợp trên vào một ống nghiệm loại dầy, khô. Đậy kín ống nghiệm bằng nút có ống dẫn khí ; một đầu ống dẫn khí nhúng vào dung dịch nước vôi.

Dùng đèn cồn đun nhẹ toàn bộ ống nghiệm đựng hỗn hợp rắn. Sau đó đun mạnh hỗn hợp.

Quan sát sự đổi màu của hỗn hợp rắn và các hiện tượng xảy ra trong dung dịch nước vôi.

Viết phương trình phản ứng và giải thích.

Thí nghiệm 2. Tác dụng của cacbon với axit nitric đặc

Lấy một mẩu than gỗ cho vào ống nghiệm đựng khoảng 2 ml axit nitric HNO_3 đặc (~ 65%). Đun nóng ống nghiệm.

Quan sát hiện tượng. Viết phương trình phản ứng và giải thích .

Bài 3. Điều chế và tính chất của cacbon oxit, cacbon đioxit

Thí nghiệm 1. Điều chế và tính chất của khí CO

Trong ống nghiệm chứa 1 – 2 ml dung dịch axit sunfuric đặc (98%). Cho thêm vào 1 ml axit fomic (HCOOH). Đậy kín ống nghiệm bằng nút có cắm ống dẫn khí vuốt nhọn.

Lắp vào giá. Đun nhẹ ống nghiệm.

Cẩn thận đốt cháy khí thoát ra.

Nhận xét màu của ngọn lửa.

Ghi chú :

– Khi đun nóng với H_2SO_4 đặc, axit fomic mất nước :

$$HCOOH \xrightarrow{H_2SO_4 \text{ đặc}} H_2O + CO$$

– Cacbon oxit cháy trong không khí cho ngọn lửa màu lam.

– Cẩn thận : CO là khí độc !

Thí nghiệm 2. Điều chế khí CO_2

Cho từng cục đá vôi vào bình kíp (hoặc một dụng cụ nào khác để điều chế khí) rồi rót dung dịch axit clohiđric HCl loãng vào. Axit clohiđric sẽ tác dụng với đá vôi cho khí cacbon đioxit thoát ra.

Thu khí CO_2 vào hai lọ để dùng cho các thí nghiệm sau.

Làm thế nào để biết lọ đã đầy khí CO_2 ?

Thí nghiệm 3. Khí CO_2 không duy trì sự cháy

– Mở nắp lọ đựng khí CO_2, trút nhanh khí lên ngọn đèn cồn. Nhận xét.

– Mở nắp lọ đựng khí CO_2, nhúng que diêm đang cháy vào lọ. Nhận xét.

Thí nghiệm 4. Tính axit của dung dịch khí CO_2

Lấy khoảng 20 ml nước cất cho vào cốc loại 50 ml. Đun sôi, dùng mặt kính đồng hồ đậy kín cốc và để nguội.

Sau khi nguội, rót vào hai ống nghiệm đến 1/2 thể tích của ống. Cho vào mỗi ống một mảnh giấy quỳ tím.

Ống một : dùng để so sánh.

Ống hai : cho khí CO_2 từ từ lội qua.

– So sánh sự thay đổi màu sắc của giấy quỳ trong hai ống.

– Đun sôi dung dịch ở ống nghiệm thứ hai. Có hiện tượng gì xảy ra.

Thí nghiệm 5. Tác dụng của CO_2 với dung dịch kiềm

Cho đầy khí CO_2 vào ống nghiệm, bịt kín miệng ống rồi úp nhanh ống nghiệm vào cốc đựng dung dịch natri hiđroxit đặc.

Nhận xét hiện tượng.

Viết phương trình phản ứng và giải thích.

Bài 4. Axit cacbonic và muối cacbonat

Thí nghiệm 1. Điều chế muối ít tan của axit cacbonic

Lấy ba ống nghiệm lần lượt đựng 3 – 4 giọt dung dịch muối bari clorua, ($BaCl_2$) bạc nitrat ($AgNO_3$) và cađimi sunfat ($CdSO_4$).

Thêm vào mỗi ống 3 – 4 giọt dung dịch natri cacbonat, Na_2CO_3.

Nhận xét về hiện tượng. Viết phương trình phản ứng.

Thí nghiệm 2. Sự biến đổi qua lại giữa muối cacbonat và hiđrocacbonat

Rót 20 – 25 ml nước vôi trong vào cốc và cho khí CO_2 lội qua cho đến khi dung dịch trở nên đục.

Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Tiếp tục sục khí CO_2 vào cho đến khi dung dịch trở lại trong. Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Đun nóng cốc đựng dung dịch trên đèn cồn cho tới khi dung dịch trở nên đục. Viết phương trình phản ứng. Giải thích.

Bài 5. Điều chế silic vô định hình và tính chất của silic

Thí nghiệm 1. Điều chế silic vô định hình

Lấy khoảng 1 g bột magie trộn kĩ với 2 g cát trắng. Cho hỗn hợp vào chén sứ khô hoặc chén nung bằng sắt. Làm một hõm nhỏ ở giữa hỗn hợp, đổ thêm một ít bột magie và đặt băng magie vào đó rồi đốt.

Viết phương trình phản ứng xảy ra.

(*Gợi ý* : Ngoài phản ứng xảy ra giữa magie và cát còn có phản ứng phụ xảy ra giữa magie dư với silic mới được tạo thành cho magie silixua Mg_2Si).

Sau khi để nguội, cho từng lượng nhỏ sản phẩm vừa điều chế trên vào ống nghiệm đựng dung dịch axit clohiđric đặc. Có khí độc thoát ra :

$$Mg_2Si + 4HCl \rightarrow 2MgCl_2 + SiH_4$$

silan, khí độc !

Ở đáy cốc còn lại silic được tạo thành và cát dư. Gạn dung dịch ra khỏi kết tủa. Dùng nước rửa và làm khô.

Quan sát và mô tả sản phẩm thu được.

Thí nghiệm 2. Tính chất hoá học của silic

– Rắc một ít silic vô định hình lên mảnh sắt tây và nung mạnh. Silic cháy thành silic đioxit SiO_2.

Quan sát sự thay đổi màu của sản phẩm.

Viết phương trình phản ứng.

– Cho axit clohiđric HCl đậm đặc vào ống nghiệm đựng silic.

Quan sát xem có sự biến đổi nào xảy ra không.

Bài 6. Thủy tinh – Ximăng

Thí nghiệm 1. Sự thủy phân của thủy tinh

Đốt một đầu ống thủy tinh cho đến khi nóng đỏ (mềm) rồi nhanh chóng nhúng vào cốc đựng nước. Lặp lại thí nghiệm vài ba lần. Gạn nước ra, lấy những mảnh thủy tinh nhỏ cho vào cốc sứ sạch và tán nhỏ thành bột. Cho vào 2 – 3 giọt dung dịch phenolphtalein.

Nhận xét sự thay đổi màu của dung dịch.

Từ thành phần này của thủy tinh, hãy giải thích sự biến đổi màu của thuốc thử.

Thí nghiệm 2. Sự đông cứng của ximăng

– Đổ một ít ximăng lên một tờ giấy trắng, xem xét màu sắc, hình dạng bên ngoài, sờ để xem độ mịn.

– Đổ bột ximăng lên kính, cho thêm mấy giọt nước và trộn đều bằng đũa thủy tinh.

Để hỗn hợp nhão vừa pha trộn trên mặt kính. Cuối buổi học, quan sát và nhận xét sự biến đổi xảy ra. Giải thích vì sao ximăng lại đông cứng.

Thí nghiệm 3. Bêtông và bêtông cốt thép

a) Chuẩn bị hỗn hợp gồm 25 g ximăng, 75 g cát sông và đá dăm. Đổ hỗn hợp vào bát sứ và rót thêm vào đó 150 ml nước.

Sau khi trộn kĩ, đổ chất nhão đó vào khuôn (vỏ bao diêm).

Cuối buổi học, bóc những bao diêm ra. Quan sát. Nhận xét.

b) Đặt các đoạn dây thép vào hộp diêm rồi tiếp tục làm như ở thí nghiệm a).

Cuối buổi học, bóc những bao diêm ra. Quan sát. Nhận xét.

MỤC LỤC

Trang

***Chương VII* – PHẢN ỨNG OXI HOÁ – KHỬ**

§1. Hoá trị và số oxi hoá 3

§2. Phản ứng oxi hoá - khử 9

§3. Cân bằng phương trình hoá học của phản ứng oxi hoá - khử 13

§4. Các chất oxi hoá, chất khử thông dụng và các kiểu phản ứng oxi hoá – khử quan trọng 21

§5. Thế oxi hoá - khử 22

§6. Pin thương mại 30

***Chương VIII* – ĐIỆN PHÂN** 40

***Chương IX* – NHÓM HALOGEN**

§1. Đại cương về các nguyên tố phi kim 52

§2. Nhóm Halogen 56

§3. Clo 61

***Chương X* – NHÓM OXI - LƯU HUỲNH**

§1. Một vài đặc điểm của nhóm VIA 82

§2. Oxi 84

§3. Lưu huỳnh 91

***Chương XI* – NHÓM NITƠ - PHOTPHO**

§1. Các nguyên tố nhóm VA 114

§2. Nitơ 115
§3. Hợp chất của nitơ với hiđro – Amoniac – Muối Amoni 118
§4. Hợp chất của nitơ với oxi : Các oxit và oxiaxit 128
§5. Chu trình của nitơ trong tự nhiên 135
§6. Photpho 137
§7. Axit photphoric H_3PO_4 142
§8. Phân bón hoá học 146

Chương XII – **NHÓM CACBON -SILIC**

§1. Các nguyên tố nhóm IVA 172
§2. Cacbon 173
§3. Cacbon monoxit 185
§4. Cacbon đioxit CO_2 189
§5. Axit cacbonic H_2CO_3 và các muối cacbonat 195
§6. Silic 199
§7. Silic đioxit, SiO_2 203
§8. Axit silixic 205
§9. Các silicat 206
§10. Các silicon 212
§11. Thuỷ tinh 213
§12. Đồ gốm 215
§13. Xi măng 217

Chịu trách nhiệm xuất bản :
Chủ tịch Hội đồng Thành viên NGUYỄN ĐỨC THÁI
Tổng Giám đốc HOÀNG LÊ BÁCH
Chịu trách nhiệm nội dung :
Tổng biên tập PHAN XUÂN THÀNH

Tổ chức và chịu trách nhiệm bản thảo:
Phó Tổng biên tập NGUYỄN HIỀN TRANG
Giám đốc Công ty CP Dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội PHẠM THỊ HỒNG

Biên tập lần đầu :
NGUYỄN VĂN LỄ
Biên tập tái bản và sửa bản in :
NGUYỄN VĂN NGUYÊN
Trình bày bìa :
LƯU CHÍ ĐỒNG
Chế bản :
LÊ ANH TÚ

Công ty Cổ phần dịch vụ xuất bản Giáo dục Hà Nội –
Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam giữ quyền công bố tác phẩm

TÀI LIỆU CHUYÊN HOÁ HỌC 10 - TẬP HAI

Mã số : TXH47h9 - CPD
In 2.000 bản (QĐ 26-STK), khổ 17x24cm, tại Công ty CP In - Phát hành Sách và TBTH Quảng Nam, 260 Hùng Vương, TP. Tam Kỳ, tỉnh Quảng Nam
Số ĐKXB : 797-2019/CXBIPH/68-289/GD
Số QĐXB : 879/QĐ-GD-ĐN ngày 11 tháng 07 năm 2019
In xong và nộp lưu chiểu tháng 8 năm 2019
Mã số ISBN tập 1: 978-604-0-16974-7 ; tập 2: 978-604-0-16975-4

LONDON
QUALITY CROWN
QC 100
VƯƠNG MIỆN KIM CƯƠNG
CHẤT LƯỢNG QUỐC TẾ

TÌM ĐỌC SÁCH THAM KHẢO MÔN HOÁ HỌC CỦA NHÀ XUẤT BẢN GIÁO DỤC VIỆT NAM

1. Phương pháp giải bài tập Hoá học 10, 11, 12	ĐẶNG XUÂN THƯ (Chủ biên)
2. Cẩm nang hoá học 10	NGUYỄN VĂN LỄ - HOÀNG THỊ CHIÊN
3. Nắm vững kiến thức rèn luyện kĩ năng hoá học 8, 9, 10, 11, 12	TỪ VỌNG NGHI
4. Những bài tập hóa học có nhiều phương pháp giải	VŨ ANH TUẤN (Chủ biên)
5. Các phương pháp chọn lọc giải nhanh bài tập trắc nghiệm hoá học	CAO CỰ GIÁC
6. Bài tập cơ bản và nâng cao Hoá học 11	ĐẶNG LỘC THỌ
7. Luyện kĩ năng giải bài tập Hoá học THPT – Tập 1, 2, 3	NGUYỄN XUÂN TRƯỜNG
8. Hoá học trên cánh đồng	DƯƠNG VĂN ĐẢM

Bạn đọc có thể mua sách tại các Công ty Sách - Thiết bị trường học ở các địa phương hoặc các cửa hàng sách của Nhà xuất bản Giáo dục Việt Nam :

- Tại TP. Hà Nội : 45 Phố Vọng ; 187, 187C Giảng Võ ; 232 Tây Sơn ; 25 Hàn Thuyên; 51 Lò Đúc ; 45 Hàng Chuối ; ngõ 385 Hoàng Quốc Việt; 17 T2 - 17T3 Trung Hòa - Nhân Chính ; Tòa nhà HESCO Văn Quán - Hà Đông
- Tại TP. Đà Nẵng : 78 Pasteur; 145 Lê Lợi; 223 Lê Đình Lý.
- Tại TP. Hồ Chí Minh : 2A Đinh Tiên Hoàng, quận 1 ; 231 Nguyễn Văn Cừ, quận 5 ; 116 Đinh Tiên Hoàng, P. 1, Q. Bình Thạnh ; 63 Vĩnh Viễn, P. 2, quận 10.
- Tại TP. Cần Thơ : 162D Đường 3 tháng 2, phường Xuân Khánh, quận Ninh Kiều.
- Tại Website bán hàng trực tuyến : www.sach24.vn

Website : www.nxbgd.vn

ISBN 978-604-0-16975-4

9 786040 169754

Giá : 42.000 đ